



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CAMILA SUEMI INAGAKI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DOS NANOCOMPÓSITOS $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ E
 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$**

Londrina
2014

CAMILA SUEMI INAGAKI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DOS NANOCOMPÓSITOS $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ E
 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca
Central da Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

I35s Inagaki, Camila Suemi.
Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas dos nanocompósitos
SiO₂/TiO₂ e SiO₂/TiO₂/ZnO / Camila Suemi Inagaki. – Londrina, 2014.
135f. : il.

Orientador: Antonio Alberto da Silva Alfaya.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Fotocatálise – Teses. 3. Indústria têxtil –
Corantes – Teses. 4. Cinética química – Teses. 5. Indústria têxtil – Efluente –
Teses. 6. Produtos químicos – Degradação – Teses. I. Alfaya, Antonio Alberto
da Silva. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 546

CAMILA SUEMI INAGAKI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DOS NANOCOMPÓSITOS SiO₂/TiO₂ E
SiO₂/TiO₂/ZnO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya -
Orientador
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Londrina, 11 de agosto de 2014

“Quando recebemos um
ensinamento, devemos recebê-lo como
um valioso presente, e não como uma
dura tarefa. Eis a diferença que
transcende.”

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya pela orientação, compreensão e todo apoio para a conclusão do curso de mestrado.

À Profa. Dra. Rení Ventura da Silva Alfaya, pela atenção, apoio e carinho.

Ao grupo de pesquisa GENM – Grupo de Estudos de Novos Materiais, especialmente ao Vitor Hugo Paschoal, a Nayara Melquíades de Oliveira e a Andrea Eloisa da Silva Reis, que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho, tanto para as atividades em laboratório como para as discussões.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva, do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica (UEL) pelas medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Dr. Paulo Parreira, do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (UEL) pelas análises de fluorescência de raios-X por dispersão em energia.

Ao Prof. Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva, do Grupo de Filmes Finos e Materiais (UEL) pelas análises de difração de raios-X em pó.

Ao Prof. Dr. Henrique de Santana, do Laboratório de Espectroscopia (UEL) pelas análises de espectroscopia Raman intensificado pela superfície.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (UEL), pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Ítalo Odone Mazali do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução e análises de carbono orgânico total.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) pelas medidas de área superficial específica e volume médio dos poros.

À Profa. Dra. Franciele Sato do Departamento de Física (UEM), pelas análises de espectroscopia Raman na região do infravermelho.

Aos professores do Programa de Mestrado em Química (UEL) pela formação intelectual oferecida.

Aos funcionários do Departamento de Química pela disposição e colaboração.

À Universidade Estadual de Londrina, pela infraestrutura oferecida.

À CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

A Marissol Ltda. pela cessão dos corantes utilizados neste trabalho.

Aos amigos pela colaboração, principalmente a Mariele Paludetto Sanches e ao Álisson Gomes Paulino pelo companheirismo e amizade.

À minha família, por toda infraestrutura familiar, essencial para minha formação.

A Deus, por tornar possível a chegada até aqui.

INAGAKI, C. S. **Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas dos nanocompósitos SiO₂/TiO₂ E SiO₂/TiO₂/ZnO**. 2014. 135f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2014.

RESUMO

Este trabalho relata a preparação dos materiais nanoestruturados SiO₂/TiO₂ (ST) e SiO₂/TiO₂/ZnO (STZ) pelo método sol-gel em catálise ácida. Os materiais ST foram preparados em diferentes proporções de Si:Ti e Si:Ti:Zn. A caracterização dos materiais ST e STZ foi realizada por análises químicas e por diversas técnicas como: microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, medida da área superficial específica, refletância difusa, microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução, difração de raios-X e espectroscopia Raman. Pela caracterização foi possível constatar que os materiais são nanocristalinos com domínios entre 4 e 5 nm e com característica estrutural microporosa. No material ST foi identificado apenas domínios cristalinos da fase anatase (TiO₂), enquanto no material STZ as fases nanocristalinas identificadas foram: a anatase e o rutilo (TiO₂), a wurtzita (ZnO), o espinélio invertido titanato de zinco (Zn₂TiO₄) e na superfície do material STZ com maiores quantidades de Ti e Zn a fase α-quartzo. As propriedades fotocatalíticas destes materiais nanocristalinos foram estudadas utilizando-se corantes têxteis catiônicos e a luz solar natural sem a utilização de oxidantes fortes adicionais. O material STZ na maior proporção Ti:Zn apresentou a maior eficiência fotocatalítica, sendo capaz de degradar totalmente o corante azul de metileno após 30 minutos, o corante amarelo ouro GL após 150 minutos e o corante azul royal GRL após 180 minutos de irradiação solar natural. A mineralização total das moléculas orgânicas em solução aquosa foi confirmada pela análise de carbono orgânico total que mostrou resultado negativo no extrato após a irradiação solar. A cinética de fotodegradação dos corantes têxteis segue o modelo matemático de primeira ordem aparente.

Palavras-chave: Sol-gel. Fotocatálise. Luz solar natural. Corantes têxteis.

INAGAKI, C.S. Synthesis, **characterization and photocatalytical properties of the SiO₂/TiO₂ and SiO₂/TiO₂/ ZnO nanocomposites**. 2014. 135 p. Dissertation (Masters in Chemistry) – Londrina State University, Londrina. 2014.

ABSTRACT

This work reports the preparation of the SiO₂/ZnO (ST) and SiO₂/TiO₂/ZnO (STZ) nanocomposites by the sol-gel in acid catalysis method. The ST materials were prepared in different Si:Ti and Si:Ti:Zn proportions. The characterization of the ST and STZ materials was made with chemical analysis and with several techniques such as: scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, measurement of the specific surface area, diffuse reflectance, high-resolution transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. It was possible with the characterization to verify that the materials are nanocrystalline with domains between 4 and 5 nm and with a microporous structural characteristic. In the ST material only crystalline domains of the anatase phase (TiO₂) were identified, while in the STZ material the nanocrystalline phases identified were: anatase and rutile (TiO₂), wurtzite (ZnO), the inverted zinc titanate spinel (Zn₂TiO₄) and in the surface of the STZ material with greater quantities of Ti and Zn in α -quartz phase. The photocatalytical properties of these nanocrystalline materials were studied using cationic textile dyes and natural sunlight without the use of additional strong oxidizers. The STZ material in the greater Ti:Zn proportion presented the greatest photocatalytical efficiency, being capable of completely degrade the methylene blue dye after 30 minutes, the yellow gold GL dye after 150 minutes and the royal blue GRL after 180 minutes of natural sunlight irradiation. The total mineralization of the organic molecules in aqueous solution was confirmed by the total organic carbon analysis which showed negative results in the extract after solar irradiation. The photodegradation kinetics of the textile dyes follows the mathematical model of apparent first order.

Keywords: Sol-gel. Photocatalysis. Natural sunlight. Textile dyes.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 - Esquema da rota de síntese para obtenção dos materiais ST (A) e STZ (B).....	39
Figura 2 - Espectros de EIV dos materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C).....	45
Figura 3 - Espectros de EIV dos materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C).....	45
Figura 4 - Imagem de MEV dos materiais ST4 (A) e mapeamento por EED dos elementos Si (B) e Ti (C)	46
Figura 5 - Imagem de MEV dos materiais STZ4 (A) e mapeamento por EED dos elementos Si (B), Ti (C) e Zn (D)	48
Figura 6 - Espectro de EED das partículas de ST4	50
Figura 7 - Espectro de EED das partículas de STZ4	50
Figura 8 - Espectros de ERD para os materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C).....	51
Figura 9 - Espectros de ERD para os materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C) ...	52
Figura 10 - Difratogramas de raios-X dos materiais ST (2), ST3 (B) e ST4 (C) tratados termicamente a 500° C por 120 h.....	54
Figura 11 - Difratogramas de raios-X dos materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C) tratados termicamente a 500° C por 120 h.....	54
Figura 12 - Difratogramas de raios-X dos materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C) tratados termicamente à 1050°C; A: Anatase.....	55
Figura 13 - Difratogramas de raios-X dos materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C) tratados termicamente à 1050°C; R: fase rutilo (TiO ₂), Z: fase wurtzita (ZnO), TZ: fase espinélio inverso (Zn ₂ TiO ₄)	55
Figura 14 - Imagem de METAR do material ST4	57
Figura 15 - Imagem de METAR do material STZ4	58
Figura 16 - Espectros de Raman-IV dos materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C)	59
Figura 17 - Espectros de Raman-ERIS dos materiais STZ2 (A) e STZ3 (B)	60
Figura 18 - Espectro de Raman-ERIS do material STZ4	61
Figura 19 - Curva para a determinação do PCZ do ST4.....	64
Figura 20 - Curvas para a determinação do PCZ do STZ4.....	64

Figura 21 - Espectros de emissão de FL para os materiais ST e TiO ₂ (P-25)	65
Figura 22 - Espectros de emissão de FL para os materiais STZ, TiO ₂ (P-25) e ZnO	66
Figura 23 - Curva de TG dos materiais ST4 (A) e STZ4 (B)	67
Figura 24 - Curva de CED dos materiais ST4 (A) e STZ4 (B)	68

CAPÍTULO II

Figura 1 - Estrutura dos corantes azul de metileno (A), azul royal GRL (B) e amarelo ouro GL (C).....	79
Figura 2 - Espectros na região do UV-Vis das soluções dos corantes azul de metileno (curva A), azul royal GRL (curva B) e amarelo ouro GL (curva C).....	83
Figura 3 - Intensidade da luz UV em dias de verão e de inverno no local onde os experimentos foram realizados	85
Figura 4 - Imagem das soluções do corante AR a $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e AO a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ antes (A e D), durante (B e E) e após a irradiação (C e F).....	88
Figura 5 - Percentagem de remoção dos corantes AM (■), AO (▲) e AR (●) em solução em função do tempo de exposição solar com ST4.....	89
Figura 6 - Percentagem de remoção dos corantes AM (■), AO (▲) e AR (●) em solução em função do tempo de exposição solar com STZ4	89
Figura 7 - Esquema do mecanismo de fotocatalise nos materiais ST4 (A) e STZ4 (B).....	90
Figura 8 - Percentagem de remoção dos corantes em função do aumento da concentração inicial, com tempo fixo de 90 min para o AM (■) e 180 min de irradiação para AO (▲) e AR (●) e utilizando ST4.....	94
Figura 9 - Percentagem de remoção dos corantes em função do aumento da concentração inicial, com tempo fixo de 30 min para o AM (■), 150 min para o AO (▲) e 180 min de irradiação para AR (●) e utilizando STZ4.....	94
Figura 10 - Perfil de fotodegradação dos corantes com tempo fixo de 90 min para o AM (■) e 180 min de irradiação para AO (▲) e AR (●) variando o pH da solução de 2 a 8,5, utilizando ST4	96

Figura 11 - Perfil de fotodegradação dos corantes com tempo fixo de 30 min para o AM (■), 150 min para o AO (▲) e 180 min de irradiação para AR (●) variando o pH da solução de 2 a 8,5, utilizando STZ4.....	96
Figura 12 - Variação no pH das soluções dos três corantes na fotodegradação, utilizando ST4.....	99
Figura 13 - Variação no pH das soluções dos três corantes na fotodegradação, utilizando STZ4.....	99
Figura 14 - $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação solar, para os corantes AM (■), AO (▲) e AR (●), utilizando ST4	100
Figura 15 - $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação solar, para os corantes AM (■), AO (▲) e AR (●), utilizando STZ	101
APÊNDICE	108

APÊNDICE A - Microscopia eletrônica de varredura

Figura A1 -Imagens de MEV dos materiais (a) ST2 e (b) ST3	110
Figura A2 -Mapeamento por EED do elemento Si dos materiais, (a) ST2 e (b) ST3.....	110
Figura A3 -Mapeamento por EED do elemento Ti dos materiais (a) ST2 e (b) ST3.....	110
Figura A4 -Imagens de MEV dos materiais (a) STZ2 e (b) STZ3.....	111
Figura A5 -Mapeamento por EED do elemento Si dos materiais (a) STZ2 e (b) STZ3.....	111
Figura A6 -Mapeamento por EED do elemento Ti dos materiais (a) STZ2 e (b) STZ3.....	111
Figura A7 -Mapeamento por EED do elemento Zn dos materiais (a) STZ2 e (b) STZ3.....	112

APÊNDICE B - Espectroscopia por energia dispersiva

Figura B1 -Espectro de EED das partículas do material ST2.....	114
Figura B2 -Espectro de EED das partículas do material ST3.....	114
Figura B3 -Espectro de EED das partículas do material STZ2	115
Figura B4 -Espectro de EED das partículas do material STZ3	115

APÊNDICE C - Cálculo da energia de “band gap”, fator B e o tamanho do cristalito para os materiais ST e STZ, pela espectroscopia de refletância difusa.....	116
Figura C1 -Gráficos de Kubelka-Munk para os materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C)	119
Figura C2 -Gráficos de Tauc para os materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C).....	120
Figura C3 -Gráficos de Kubelka-Munk para os materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C).....	120
Figura C4 -Gráficos de Tauc para os materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C) ..	121
Figura C5 -Tamanho de cristalitos obtidos para o sistema ST utilizando a aproximação 1 (A1) e 2 (A2), por meio da metodologia proposta	125
Figura C6 -Tamanho de cristalitos obtidos para o sistema STZ utilizando a aproximação 1 (A1), 2 (A2) e 3 (A3), por meio da metodologia proposta.....	125
APÊNDICE D - Difração de raios-X	126
Figura D1 -Difratograma das amostras ST tratadas termicamente a 750°C; Anatase (A).....	127
Figura D2 -Difratograma das amostras STZ tratadas termicamente 750°C; Q: fase quartzo (SiO₂), R: fase rutilo (TiO₂), TZ: fase espinélio inverso (Zn₂TiO₄)	127
APÊNDICE E - Espectros na região do UV-Vis dos corantes utilizados com variação de pH	128
Figura E1 -Espectros na região do UV-Vis das soluções de azul de metileno na concentração de 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em diversos valores de pH previamente ajustados.....	129
Figura E2 -Espectros na região do UV-Vis das soluções de azul royal GRL nas concentrações de 2,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em diversos valores de pH previamente ajustados.....	129

Figura E3 -Espectros na região do UV-Vis das soluções de amarelo ouro GL nas concentrações de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em diversos valores de pH previamente ajustados..... 130

APÊNDICE F - Perfil dos espectros na região do UV-Vis dos corantes em função do tempo de irradiação solar 132

Figura F1 -Espectros na região do UV-Vis do corante AM em função do tempo de irradiação solar, utilizando ST4 132

Figura F2 -Espectros na região do UV-Vis do corante AM em função do tempo de irradiação solar, utilizando STZ4 132

Figura F3 -Espectros na região do UV-Vis do corante AR em função do tempo de irradiação solar, utilizando ST4 133

Figura F4 -Espectros na região do UV-Vis do corante AR em função do tempo de irradiação solar, utilizando STZ4 133

Figura F5 -Espectros na região do UV-Vis do corante AO em função do tempo de irradiação solar, utilizando ST4 134

Figura F6 -Espectros na região do UV-Vis do corante AO em função do tempo de irradiação solar, utilizando STZ4 134

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Área superficial específica (AS) e volume médio de poros (V_p) das amostras de ST e STZ.....	25
Tabela 2 - Quantidades de Ti, Si e Zn dos materiais ST e STZ por FRXDE	26
Tabela 3 - Valores da energia de “ <i>band gap</i> ”, do fator de desordem e tamanho do cristalito calculado para as amostras ST e STZ	34

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Percentagem de remoção do azul de metileno após 30 minutos de irradiação solar natural com os materiais ST e STZ.....	70
Tabela 2 - Quantidade de corante adsorvido por grama de ST ou STZ utilizando as concentrações iniciais de $1,0 \times 10^{-5}$, $2,1 \times 10^{-5}$ e $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para AM, AR e AO respectivamente, tempo de contato de 30 minutos e ausência de luz.	75
Tabela 3 - Parâmetros de cinética obtidos por meio dos gráficos de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação	85

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Fase cristalina anatase (TiO ₂)
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
Abs ₀	Absorção inicial da solução aquosa do corante
Abs	Absorção da solução aquosa do corante após irradiação
AM	Azul de metileno
AO	Amarelo ouro GL
AR	Azul royal GRL
AS	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)
B	Fator de desordem
BJH	Método matemático de Barret, Joyner e Halenda
C	Concentração do corante após determinado tempo de irradiação
C ₀	Concentração inicial do corante em solução
CED	Calorimetria exploratória diferencial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
DRX	Difração de raios-X
e	Carga do elétron
e ⁻	Elétron
E	Energia
E _{bg}	Energia de “ <i>band gap</i> ”
EED	Espectroscopia de energia dispersiva
E _{gc}	Energia de “ <i>band gap</i> ” da fase contínua
EIV	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
ERD	Espectroscopia de refletância difusa
ETDA	“Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry”
f(R)	Função de remissão ou função de Kubelka-Munk
FL	Fotoluminescência
FRXDE	Fluorescência de raios-X por dispersão em energia

h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck reduzida
H	Hamiltoniano de um sistema
h^+	Buraco quântico
IEMI	Instituto de Estudos de Marketing Industrial
JCPDS	“Joint Committee of Powder Diffraction Standards”
κ	Coefficiente de extinção da amostra
k	Constante de velocidade aparente
k'	Coefficiente de absorção efetivo
m_e	Massa efetiva do elétron
METAR	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m_h	Massa efetiva do h^+
n	Tipo de transição entre bandas
PCZ	Ponto de carga zero
POA	Processos oxidativos avançados
Q	Fase cristalina quartzo (SiO_2)
r	Raio de uma esfera
R	Fase cristalina rutilo (TiO_2)
R^2	Coefficiente de correlação linear
R_∞	Refletância
Raman-ERIS	Espectroscopia Raman intensificado pela superfície
Raman-IV	Espectroscopia Raman na região do infravermelho
r_e	Raio do elétron
r_h	Raio do h^+
s	Coefficiente de espalhamento
ST	Nanocompósito SiO_2/TiO_2
STZ	Nanocompósito $SiO_2/TiO_2/ZnO$
TBOT	Tetrabutílorotitanato
TEOS	Tetraetilortossilicato
TG	Termogravimetria
TZ –	Fase espinélio inverso (Zn_2TiO_4)
UVA–	Radiação ultravioleta A (faixa de 320 a 400 nm)

V_p	Volume médio de poros (mL g^{-1})
V_R	Fração volumétrica das espécies absorventes
Z	Fase cristalina wurtzita (ZnO)
α	Coefficiente de absorvidade da amostra
ϵ	Constante dielétrica do meio
λ	Comprimento de onda (nm)
ν	Frequência
∇_e	Operador Laplaciano para o elétron
Δ_h	Operador Laplaciano para o h^+ .

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	20
REFERÊNCIAS	25
OBJETIVOS	31
CAPÍTULO I – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	
SiO₂/TiO₂ e SiO₂/TiO₂/ZnO	32
I.1 INTRODUÇÃO	33
I.2 PARTE EXPERIMENTAL	37
I.2.1 Reagentes	37
I.2.2 Preparação dos materiais SiO ₂ /TiO ₂ (ST)	37
I.2.3 Preparação dos materiais SiO ₂ /TiO ₂ /ZnO (STZ).....	38
I.2.4 Caracterização	40
I.2.4.1 Área superficial específica (AS) e volume médio de poros (V _p)	40
I.2.4.2 Fluorescência de raios-X por dispersão em energia (FRXDE).....	40
I.2.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (EIV).....	40
I.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
I.2.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (METAR)	41
I.2.4.6 Difração de raios-X (DRX).....	41
I.2.4.7 Espectroscopia Raman na região do infravermelho (Raman-IV)	41
I.2.4.8 Espectroscopia Raman intensificado pela superfície (Raman-ERIS).....	41
I.2.4.9 Espectroscopia de refletância difusa (ERD).....	42
I.2.4.10 Ponto de carga zero (PCZ)	42
I.2.4.11 Fotoluminescência (FL).....	42
I.2.4.12 Termogravimetria (TG).....	42
I.2.4.13 Calorimetria exploratória diferencial (CED)	43

I.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
I.3.1	Caracterização	43
I.3.1.1	Área superficial específica (AS) e volume médio de poros (V_p)	43
I.3.1.2	Fluorescência de raios-X por dispersão em energia (FRXDE).....	44
I.3.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (EIV).....	44
I.3.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
I.3.1.5	Espectroscopia de refletância difusa (ERD).....	40
I.3.1.6	Difração de raios-X (DRX).....	53
I.3.1.7	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (METAR)	57
I.3.1.8	Espectroscopia Raman na região do infravermelho (Raman-IV)	58
I.3.1.9	Espectroscopia Raman intensificado pela superfície (Raman-ERIS).....	60
I.3.1.10	Ponto de carga zero (PCZ)	63
I.3.1.11	Fotoluminescência (FL).....	65
I.3.1.12	Termogravimetria (TG).....	66
I.3.1.13	Calorimetria exploratória diferencial (CED)	67
I.4	CONCLUSÕES.....	68
I.5	REFERÊNCIAS	69

CAPÍTULO II – ESTUDOS DE FOTODEGRADAÇÃO UTILIZANDO OS NANOCOMPÓSITOS ST E STZ E A LUZ SOLAR NATURAL ..76

II.1	INTRODUÇÃO	77
II.2	PARTE EXPERIMENTAL	82
II.2.1	Reagentes.....	82
II.2.2	Estudos de fotodegradação	83
II.2.2.1	Estudos preliminares.....	83
II.2.2.2	Teste de Adsorção	84
II.2.2.3	Procedimento de fotodegradação	84
II.2.2.3.1	Estudos de tempo de exposição solar natural.....	86

II.2.2.3.2	Estudos da influência da variação do pH da solução.....	86
II.2.2.3.3	Estudos da variação da concentração do corante	86
II.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
II.3.1	Estudos de fotodegradação	87
II.3.1.1	Estudos do tempo de exposição solar natural.....	88
II.3.1.2	Adsorção	92
II.3.1.3	Estudos de variação da concentração	93
II.3.1.4	Estudos de variação de pH	95
II.3.1.5	Estudo cinético	100
II.4	CONCLUSÕES.....	102
II.5	REFERÊNCIAS	103

APÊNDICE

APÊNDICE A -	Microscopia eletrônica de varredura.....	108
APÊNDICE B -	Espectroscopia por energia dispersiva	109
APÊNDICE C -	Cálculo da energia de “ <i>band gap</i> ”, fator B e o tamanho do cristalito para os materiais ST e STZ, pela espectroscopia de refletância difusa	116
APÊNDICE D -	Difração de raios-X.....	126
APÊNDICE E -	Espectros na região do UV-Vis dos corantes utilizados com variação de pH	128
APÊNDICE F -	Espectros na região do UV-Vis dos corantes em função do tempo de irradiação solar	131
REFERÊNCIAS		135

INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos tempos, o crescimento acelerado da população mundial associado ao avanço tecnológico industrial tem provocado grande impacto ambiental, prejudicando a qualidade de vida de todos os envolvidos no ecossistema (CHONG et al., 2010; QU; ALVAREZ; LI, 2013). Neste aspecto, a contaminação de águas naturais por efluentes industriais contaminados é uma das principais preocupações para a sociedade moderna, pois além de inviabilizar o consumo, diminui a quantidade de água doce disponível no planeta, além disso, os processos de dessalinização e descontaminação da água do mar são complicados e onerosos, dificultando muito a sua utilização prática no consumo doméstico e industrial (GREENLEE et al., 2009; LI; GOSWAMI; STEFANAKOS, 2013).

Um setor industrial que contribui significativamente para a poluição das águas é o setor têxtil, especificamente na etapa de tingimento dos tecidos (GÜMÜS; ABKAL, 2011; KÖRBAHTI et al., 2011). A quantidade de água utilizada nesses processos de coloração de fibras sempre é muito grande, fazendo com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de um enorme volume de efluentes industriais, com elevada carga orgânica, forte coloração e contendo uma composição muito diversificada de produtos químicos como, por exemplo: corantes, polímeros e compostos inorgânicos diversos (ABDELAAL; MOHAMED, 2013; AOUNI et al., 2012). Esses efluentes podem ser altamente perigosos quando descartados diretamente nas águas superficiais, pois mais da metade dos corantes usados atualmente são tóxicos e cancerígenos, podendo prejudicar a flora e a fauna aquática do ambiente, como também o ser humano (ALHAMEDI; RAUF; ASHRAF, 2009; KAMBOH et al., 2011). Além disso, a forte coloração das águas naturais diminui consideravelmente a penetração da luz solar, prejudicando a atividade fotossintética e a solubilidade dos gases (OLIVEIRA et al., 2011; ZERMANE et al., 2013).

No Brasil existe uma abrangente legislação ambiental com leis específicas visando minimizar a poluição das águas pelo setor industrial (Resoluções CONAMA 357/2005 e 396/2008). A preocupação ambiental não se restringe ao Brasil, mas o mundo se torna cada vez mais consciente do problema da poluição para as gerações futuras. Neste sentido, métodos para tratar os efluentes industriais, com o objetivo de obedecer às legislações ambientais nos diversos países, estão sendo investigados, como por exemplo, a filtração por membranas, a

coagulação, a osmose reversa, os tratamentos biológicos e a adsorção (CHONG et al., 2010, KÖRBAHTI et al., 2011; LI; ZHU; LI, 2012; RAUF; ASHRAF, 2009).

O processo de adsorção é um dos métodos de maior aplicação industrial porque apresenta elevadas taxas de remoção dos poluentes (JESUS et al., 2011). O adsorvente atualmente utilizado industrialmente é o carvão ativado, por causa da sua natureza altamente porosa, grande área superficial e facilidade de operação industrial (DOTTO et al., 2011; WANG et al., 2008). Entretanto, este material é muito caro, de difícil recuperação, e quando descartado definitivamente no ambiente é considerado altamente impactante devido a sua lenta degradação e incorporação a matriz solo, o que resulta em uma poluição secundária (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005; MAHVI et al., 2009; NEMR et al., 2009; ONG et al., 2013).

Os tratamentos biológicos propostos na literatura e utilizados industrialmente na maior parte das vezes, não degradam completamente os corantes, pois estes apresentam uma natureza recalcitrante, ou seja, uma alta resistência à degradação natural, tornando este processo lento e gerador de resíduos com estruturas aromáticas parcialmente degradadas, altamente tóxicas para o ambiente (AOUNI et al., 2012; DOTTO et al., 2011; JIANG et al., 2008).

Nos últimos anos os Processos Oxidativos Avançados, POA, tem atraído a atenção de pesquisadores como uma alternativa interessante para a remoção e/ou degradação de corantes industriais (GÜMÜS; AKBAL, 2011; LAMSAL; WALSH; GAGNON, 2011). Estes processos estão baseados na produção “in situ” de radicais hidroxila, que são capazes de promover a oxidação de uma série de compostos orgânicos, devido ao seu alto potencial padrão de redução (2,73 V) (FRADE; GOMES; PEREIRA, 2012; NOGUEIRA et al., 2007).

Os processos POA são atualmente divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, e podem ou não utilizar a radiação ultravioleta/visível na produção dos radicais hidroxila. Como sistemas do tipo homogêneo podemos citar, os processos de Fenton e de Foto-Fenton (OTURAN et al., 2011; YANG; XING; ZHOU, 2008), como também as reações que utilizam peróxido de hidrogênio (ALHAMEDI; RAUF; ASHRAF, 2009) e ozônio (CUIPING et al., 2011). Já os sistemas do tipo heterogêneos estão relacionados com o uso de semicondutores suportados ou não (CHONG et al., 2010; HABIBI; TALEBIAN, 2007; RAUF; ASHRAF, 2009). O sistema do tipo heterogêneo, também chamado de fotocatalise

heterogênea, envolve geralmente radiações UV/VIS na presença de um semicondutor adequado, o qual desempenha o papel de catalisador para a produção dos radicais hidroxila (SOUTSAS et al., 2010).

As principais vantagens do POA são as de promover a mineralização dos poluentes orgânicos, reduzindo-os a dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (MAHVI et al., 2009; NAKAMURA; VAZ, 2011) e ser operado em condições de temperatura e pressão ambientes (CHONG et al., 2010).

A literatura científica mostra diversos estudos utilizando diferentes semicondutores na fotocatalise heterogênea para a degradação de variados tipos de contaminantes. Podemos citar alguns exemplos, como: o uso do $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ no tratamento de efluentes da indústria de papel/celulose e do chorume de aterros sanitários (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002), o uso do Bi_2WO_6 na degradação de contaminantes orgânicos como o clorofórmio, o acetaldeído e o corante rodamina B (FU et al., 2008; TANG; ZOU; YE, 2004), o uso do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ na degradação do fenol (LONG et al., 2006), o uso de TiO_2 na oxidação de compostos farmacêuticos (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; YANG; XING; ZHOU, 2008), o uso dos compostos V_2O_5 , ZnO , WO_3 , CdS , ZrO_2 na degradação de corantes (RAUF; ASHRAF, 2009) e o uso de $\text{TiO}_2/\text{grafeno}$, $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$, Al_2O_3 , Cu-AIO_3 , CuTiO_2 e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para eliminação de poluentes do ar e microrganismos (MAHMOUD; FREIRE, 2007; ZHANG et al., 2010).

Como visto anteriormente, existem diversos estudos de pesquisa com diferentes óxidos semicondutores, nas mais variadas situações, porém o mais estudado em fotocatalise heterogênea é o TiO_2 (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009; HAN et al., 2011) por possuir alta insolubilidade em água, inércia química em sistemas biológicos, não ser radioativo, ser de preparo fácil na forma de finas partículas em suspensão e possuir um “*band gap*” favorável para fotocatalise (3,2 eV) (BEHNAJADY et al., 2011; DIEBOLD, 2003; DJOVIC et al., 2012; GÖZMEN; TURABIK; HESENOV, 2009; RAMIREZ et al., 2010). Entretanto, o dióxido de titânio apresenta algumas limitações na fotocatalise heterogênea. O TiO_2 é eficiente somente com o uso de radiações de comprimentos de onda menores que 387 nm, o que torna a luz solar muito pouco eficiente e a facilidade de recombinação dos elétrons com os buracos foto gerados também diminui muito a sua eficiência na fotodegradação de compostos orgânicos (HAN et al., 2011; MOURÃO et al., 2009).

Com o objetivo de minimizar os problemas citados acima para o TiO_2 e explorar mais eficientemente a energia solar, diversas modificações na composição do fotocatalisador são atualmente estudadas (HAN et al., 2011; YANG; YAN; XIAO, 2012; YU et al., 2010). Uma das propostas mais promissoras atualmente é a combinação de outros semicondutores, metais e não metais com o TiO_2 , pois tem demonstrado resultados interessantes, como um aumento considerável na atividade fotocatalítica do TiO_2 (DEVI; KAVITHA, 2013; HAN et al., 2011; WANG et al., 2005; XU; CHEN; FU, 2011).

A nanotecnologia atualmente possibilita a criação de novos materiais em nível atômico, molecular e macromolecular, com propriedades diferentes e aplicações diversas daquelas produzidas pelos métodos tradicionais. Esses nanomateriais possuem propriedades únicas e podem exercer funções específicas nas mais diferentes áreas (FERREIRA; RANGEL, 2009; QU; ALVAREZ; LI, 2013). Fotocatalisadores produzidos pela nanotecnologia apresentam maiores desempenhos na atividade catalítica devido à sua grande área superficial específica, aumento da separação de cargas fotogeradas e uma diminuição na possibilidade de recombinação dos pares elétron-buraco (MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011; QU; ALVAREZ; LI, 2013). Embora haja um aumento da energia de “*band gap*” com a diminuição do tamanho da partícula, isto pode ser favorável ao processo fotocatalítico, uma vez que pode aumentar o potencial redox da banda de valência e da banda de condução, viabilizando rapidamente reações fotoredox, o que não é observável em materiais em “*bulk*” produzidos de forma tradicional (CHEN; MAO, 2007).

Dentre os vários métodos para síntese desses novos materiais nanoestruturados, o processo sol-gel aparece como uma boa opção na preparação de nanomateriais (SAKULKHAEMARUETHAI; SREETHAWONG, 2011). As principais vantagens que o método de sol-gel apresenta são: poder ser executado geralmente em temperatura ambiente, ser uma técnica com baixo impacto ambiental (geralmente não produz grande quantidade de resíduos) e produzir um produto final de alta pureza, sem necessidade de purificações posteriores (WANG; BIERWAGEN, 2009). Além disso, possibilita a formação de materiais altamente homogêneos, com grande dispersão dos elementos formadores e um alto controle do tamanho dos poros no material final, o que são características muito importantes para o

desempenho fotocatalítico (FARDINDOOST et al., 2010; KAO; HSU; LU, 2007; XU et al., 2004).

A pesquisa de novos materiais fotocatalisadores com potencial tecnológico para o tratamento de efluentes industriais é o objetivo atualmente a ser alcançado. O grande problema a ser resolvido de forma consistente é o desenvolvimento de novos materiais fotocatalisadores que possam utilizar a luz solar natural de forma eficiente e não necessitem de oxidantes fortes para a sua utilização no tratamento de efluentes industriais. Para a indústria, principalmente para a indústria têxtil, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas de tratamento de efluentes baratas. Os processos de POA, apesar de eficientes não são atrativos para a indústria quando utilizam lâmpadas de UV (energia elétrica) e oxidantes fortes (aumento do custo na disposição final do resíduo e do processo). Assim, o desenvolvimento de fotocatalisadores que estejam intimamente relacionados com os princípios da química verde e que possam ser utilizados em larga escala, são extremamente interessantes do ponto de vista tecnológico.

REFERÊNCIAS

- 1- ABDELAAL, M. Y.; MOHAMED, R. M. Novel Pd/TiO₂ nanocomposite prepared by modified sol-gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. **J. Alloys Compd.**, v. 576, p. 201-207, 2013
- 2- ALHAMEDI, F. H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. **Desalination**, v. 239, p. 159-166, 2009.
- 3- AOUNI, A.; FERSI, C.; CUARTAS-URIBE, B.; BES-PÍA, A.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; DHAHBI, M. Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. **Desalination**, v. 297, p. 87-96, 2012.
- 4- BEHNAJADY, M. A.; ESKANDARLOO, H.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. **Desalination**, v. 278, p.10-17, 2011.
- 5- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Quim. Nova**, v. 25, p. 477-482, 2002.

- 6- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Quim. Nova**, v. 32, p. 2423-2428, 2009.
- 7- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chem. Rev.**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.
- 8- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K. SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Res.**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.
- 9- CUIPING, B.; XIANFENG, X.; WRNQI, G.; DEXIN, F.; MO, X.; ZHONGXUE, G.; NIAN, X. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. **Desalination**, v. 278, p. 84-90, 2011.
- 10- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Quim. Nova**, v. 28, n. 3, p. 33-437, 2005.
- 11- DEVI, L. G.; KAVITHA, R. A review on non metal ion doped titânia for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: role of photogenerated charge Carrier dynamics in enhancing the activity. **Appl. Catal., B**, v. 140-141, p. 559-587, 2013.
- 12- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surf. Sci. Rep.**, v. 48, p. 53-229, 2003.
- 13- DJOKIC, V.; VUJOVIC, J.; MARINKOVIC, A.; PETROVIC, R.; JANACKOVIC, D.; ONJIA, A.; MIJIN, D. A study of the photocatalytic degradation of the textile dye CI Basic Yellow 28 in water using a P160 TiO₂-based catalyst. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 77, n. 12, p. 1747-1757, 2012.
- 14- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Quim. Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.
- 15- FARDINDOOST, S.; ZAD, A. I.; RAHIMI, F.; GHASEMPOUR, R. Pd doped WO₃ films prepared by sol-gel process for hydrogen sensing. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 854-860, 2010.
- 16- FERREIRA, S. F.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quim. Nova**, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

- 17- FRADE, T.; GOMES, A.; PEREIRA, M. I. S. Fotodegradação do corante AO7 utilizando filmes de nanocompósitos de ZnO-TiO₂. **Quim. Nova**, v. 35, n. 1, p. 30-34, 2012.
- 18- FU, H.; ZHANG, S.; XU, T.; ZHU, Y.; CHEN, J. Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi₂WO₆ and distributions of the intermediate products. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 2085-2091, 2008.
- 19- GÖZMEN, B.; TURABI, M.; HESENOV, A. Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system. **J. Hazard. Mater.**, v. 164, p. 1487-1495, 2009.
- 20- GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, BENOIT.; MOULIN PHILIPPE. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. **Water Res.**, v. 43, p. 2317-2348, 2009.
- 21- GUMUS, D.; AKBAL, F. Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 216, p. 117-124, 2011.
- 22- HABIBI, M. H.; TALEBIAN, N. Photocatalytic degradation of an azo dye X6G in water: A comparative study using nanostructured indium tin oxide and titanium oxide thin films. **Dyes Pigm.**, v. 73, p. 186-194, 2007.
- 23- HAN, C.; PELAEZ, M.; LIKODIMOS, V.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P.; O'SHEA, K.; DIONYSIOU, D. D. Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ films for water treatment. **Appl. Catal., B**, v. 107, p. 77-87, 2011.
- 24- JESUS, A. M. D.; ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, B. R.; COSTA, A. S.; MARQUES, J. J. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, p. 13-21, 2011.
- 25- JIANG, Y.; SUN, Y.; LIU, H.; ZHU, F.; YIN, H. Solar photocatalytic decolorization of C. I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO₂/ZnO. **Dyes Pigm.**, v. 78, p. 77-83, 2008.
- 26- KAMBOH, M. A.; SOLANGI, I. B.; SHERAZI, S. T. H.; MEMON, S. A highly efficient calix[4]arene based resin for the removal of azo dyes. **Desalination**, v. 268, p. 83-89, 2011.
- 27- KAO, L-H.; HSU, T-C.; LU, H-Y. Sol-gel synthesis and morphological control of nanocrystalline TiO₂ via urea treatment. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 316, p. 160-167, 2007.
- 28- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous system by advanced oxidation processes. **Environ. Int.**, v. 35, p. 402-417, 2009.

- 29-KÖRBAHTI, B. K.; ARTUT, K.; GEÇGEL, C.; ÖZER A. Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures. **Chem. Eng. J.**, v. 173, p. 677-688, 2011.
- 30-LAMSAL, R.; WALSH, M. E.; GAGNON, G. A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. **Water Res.**, v. 45, p. 3263-3269, 2011.
- 31-LI, C.; GOSWAMI, Y.; STEFANAKOS, E. Solar assisted sea water desalination: A review. **Renew. Sustainable Energy Rev.**, v. 19, p. 136-163, 2013.
- 32-LI, X.; ZHU, J.; LI, H. Comparative study on the mechanism in photocatalytic degradation of different-type organic dyes on SnS₂ and CdS. **Appl. Catal., B**, v. 123-124, p. 174-181, 2012.
- 33-LONG, M.; CAI, W.; CAI, J.; ZHOU, B.; CHAI, X.; WU, Y. Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 20211-20216, 2006.
- 34-MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. **J. Mater. Sci.**, v. 46, p. 3669-3686, 2011.
- 35-MAHMOUND A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento das águas contaminadas. **Quim. Nova**, v. 30, p. 198-205, 2007.
- 36-MAHVI, A.H.; GHANBARIAN, M.; NASSERI, S.; KHAIRI, A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles. **Desalination**, v. 239, p. 309-316, 2009.
- 37-MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quim. Nova**, v. 32, p. 2181-2190, 2009.
- 38-NAKAMURA, L. K. O.; VAZ, J. M. Influência do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO₂. **Quim. Nova**, v. 34, p. 1173-1176, 2011.
- 39-NEMR, A. E.; ABDELWAHAB, O.; EL-SIKAILY, A.; KHALED, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. **J. Hazard. Mater.**, v. 161, p. 102-110, 2009.
- 40-NOGUEIRA, R.F. P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Quim. Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

- 41- OLIVEIRA, D. F.M.; BATISTA, P. S.; MILLERJR, P. S.; VELANI, V.; FRANÇA, M. F.; SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes Pigm.**, v. 92, p. 563-572, 2011.
- 42- ONG, S-A.; MIN, O-M.; HO, L-N.; WONG, Y-S. Solar photocatalytic degradation of mono azo methyl orange and diazo reactive green 19 in single and binary dye solutions: adsorbability vs photodegradation rate. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 20, p. 3405-3413, 2013.
- 43- OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI, M. C.; PODVORICA, F. I.; KACEMI, K. E. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. **Chem. Eng. J.**, v. 171, p. 127-135, 2011.
- 44- QU, X.; ALVAREZ, P. J. J.; LI, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Res.**, v. 47, p. 3931-3946, 2013.
- 45- RAMIREZ, A. M.; DEMEESTERE, K.; BELIE, N.; MÄNTYLÄ, T.; LEVÄNEN, E. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential. **Build. Environ.**, v. 45, p. 832-838, 2010.
- 46- RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chem. Eng. J.**, v. 151, p. 10-18, 2009.
- 47- SAKULKHAEMARUETHAI, S.; SREETHAWONG, T. Synthesis of mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals by a modified urea-aided sol-gel process and their outstanding photocatalytic H₂ production activity. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 36, p. 6553-6559, 2011.
- 48- SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, v. 250, p. 345-350, 2010.
- 49- TANG, J.; ZOU, Z.; YE, J. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation. **Catal. Lett.**, v. 92, n. 1-2, p. 53-56, 2004.
- 50- WANG, C.; XU, B-Q.; WANG, X.; ZHAO, J. Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture. **J. Solid State Chem.**, v. 178, p. 3500-3506, 2005.
- 51- WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Prog. Org. Coat.**, v. 64, p. 327-338, 2009.

- 52- WANG, X. S.; ZHOU, Y.; JIANG, Y.; SUN, C. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. **J. Hazard. Mater.**, v. 157, p. 374-385, 2008.
- 53- XU, J.; CHEN, M-D.; FU, D-D. Preparation of bismuth oxide/titania composite particles and their photocatalytic activity to degradation of 4-chlorophenol. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 21, p. 340-345, 2011.
- 54- XU, J.; THOMPSON, S.; O'KEEFE, E.; PERRY, C. C. Iron oxide-silica nanocomposites via sol-gel processing. **Mater. Lett.**, v. 58, p. 1696-1700, 2004.
- 55- YANG, G.; YAN, Z.; XIAO, T. Preparation and characterization of SnO₂ZnO/TiO₂ composite semiconductor with enhanced photocatalytic activity. **Appl. Surf. Sci.**, v. 258, p. 8704-8712, 2012.
- 56- YANG, J.; XING, M-Y.; ZHOU, X-B. Degradation of Recalcitrant Organics from winery wastewater by Fenton's reaction. **Environ. Eng. Sci.**, v. 25, n. 8, p. 1229-1234, 2008.
- 57- YU, C.; CAI, D.; YANG, K.; YU, J.C.; ZHOU, Y.; FAN, C. Sol-gel derived S,I-codoped mesoporous TiO₂ photocatalyst with high visible-light photocatalytic activity. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 71, p. 1337-1343, 2010.
- 58- ZERMANE, F.; CHEKNANE, B.; BASLY, J. P.; BOURAS, O.; BAUDU, M. Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared clay and two Hydrous Ferric Oxides. **J. Colloid Interface Sci.**, 2013.
- 59- ZHANG, Y.; TANG, Z-R.; FU, X.; XU, Y-J. TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials?. **ACS Nano**, v. 4, n. 12, p. 7303-7314, 2010.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Preparar os materiais nanoestruturado $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST) e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ (STZ), realizar a caracterização desses materiais e avaliar o potencial fotocatalítico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o material $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ pelo método sol-gel, em três proporções Si:Ti diferentes;
- Preparar o material $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ pelo método sol-gel, em três proporções Si:Ti:Zn diferentes;
- Caracterizar os materiais sintetizados pelo método sol-gel;
- Realizar estudos preliminares de fotodegradação para selecionar os materiais nanoestruturados com mais alta atividade fotocatalítica para os demais estudos;
- Estudar a fotodegradação dos corantes azul de metileno, amarelo ouro GL e azul royal GRL em solução aquosa, utilizando apenas a luz solar natural, sem a presença de oxidantes em relação ao tempo de irradiação solar;
- Avaliar a influência da concentração do corante em solução no processo de fotodegradação;
- Avaliar a influência do pH da solução do corante no processo de fotodegradação;
- Avaliar a cinética do processo de fotodegradação.

CAPÍTULO I

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SiO₂/TiO₂ e SiO₂/TiO₂/ZnO

I.1 INTRODUÇÃO

Atualmente a fotocatalise heterogênea é um dos processos mais estudados, visando o potencial tratamento de efluentes industriais, principalmente porque o método é capaz de mineralizar muitas moléculas orgânicas. O processo de degradação de moléculas orgânicas pela reação com os radicais hidroxila pode ocorrer de diversas maneiras, dependendo da estrutura do poluente orgânico, assim, pode ser representado por diversos tipos de reações, como a seguir:

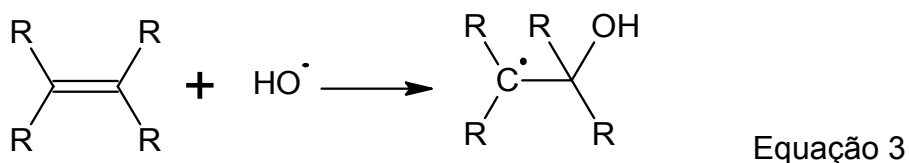
a) Abstração de átomo de hidrogênio: esta reação ocorre normalmente para os hidrocarbonetos de cadeia aberta, em que os radicais hidroxila produzidos na superfície do catalisador são capazes de capturar um hidrogênio da molécula orgânica (R), produzindo radicais orgânicos e água (Equação 1) (NOGUEIRA et al., 2007):



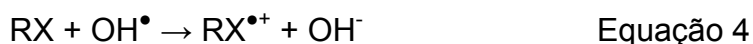
Em seguida, pode ocorrer a formação de radicais peróxido, que por sua vez iniciam reações térmicas em cadeia, conduzindo a degradação da molécula orgânica até CO_2 , água e sais inorgânicos (Equação 2) (NOGUEIRA et al., 2007):



b) Adição eletrofílica: ocorre geralmente em moléculas orgânicas contendo insaturações e anéis aromáticos em sua estrutura. A reação de adição eletrofílica do radical hidroxila nestes compostos orgânicos pode gerar a formação de radicais orgânicos (Equação 3) (NOGUEIRA et al., 2007):



c) Transferência eletrônica: este tipo de reação geralmente ocorre quando a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica não são favoráveis para ocorrer. A transferência eletrônica é muito comum no caso de hidrocarbonetos clorados, os quais após a reação são capazes de produzir radicais orgânicos, (Equação 4) (NOGUEIRA et al., 2007):



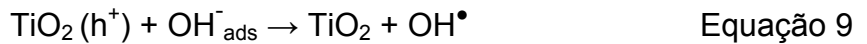
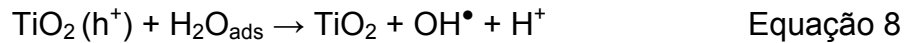
d) Reações radical-radical: essas reações podem ocorrer paralelamente às outras, apresentadas anteriormente, porém não são favoráveis para o processo de fotocatalise, porque acabam consumindo os radicais hidroxila em solução (Equações 5 e 6) (NOGUEIRA et al., 2007).



Considerando as reações descritas acima, saber qual delas irá prevalecer no sistema irá depender de vários fatores, como: a natureza dos compostos orgânicos envolvidos, a sua respectiva concentração, os diferentes aditivos inseridos no sistema, o desempenho do fotocatalisador na geração dos radicais hidroxila e a capacidade de disponibilizá-los para o meio (NOGUEIRA et al., 2007).

Os semicondutores de maneira geral são considerados como fotocatalisadores, porque possuem uma banda de valência preenchida e uma de condução vazia, possibilitando então a promoção de um elétron e conseqüentemente a formação de um buraco quântico na banda de valência, quando uma radiação de intensidade igual ou maior que o seu “*band gap*” é incidida sobre ele (GÜMÜS; AKBAL, 2011). Este elétron promovido pode recombinar-se com o buraco ou reagir com as espécies adsorvidas na superfície do semicondutor, ocorrendo assim, a oxidação de algumas espécies orgânicas. Portanto, na banda de valência, duas reações de oxidação podem ocorrer: a transferência eletrônica direta da molécula orgânica para o buraco (h^+) ou a transferência eletrônica para o buraco das espécies H_2O e OH^- adsorvidas, gerando radicais hidroxila. Um esquema do

processo pode ser visto nas Equações 7, 8, e 9, tendo o TiO_2 como exemplo de semicondutor (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; MOURÃO et al., 2009).



O dióxido de titânio é um bom semicondutor, por ter alta estabilidade e energia de “*band gap*” igual a 3,2 eV para a fase anatase e 3,0 eV para a fase rutilo (RAMIREZ et al., 2010; YOU et al., 2012). Entretanto, o TiO_2 na fase anatase é considerado o melhor semicondutor para a aplicação na fotodegradação, pois pode ser excitado por radiações na faixa do UV e é muito eficiente na formação dos radicais hidroxila (BRITTO; RANGEL, 2008; MOURÃO et al., 2009).

Outro material que também é largamente investigado em fotocatalise heterogênea é o óxido de zinco. Nanopartículas de ZnO são empregadas em uma série de aplicações, devido suas propriedades catalítica, elétrica, optoeletrônica e principalmente fotoquímica, com “*band gap*” de 3,37 eV (SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010). Estudos mostram que a presença de ZnO em compósitos à base de TiO_2 desempenham um papel sinérgico entre o Zn e o Ti na produção de portadores de carga e na transferência de carga para os substratos adsorvidos na superfície do catalisador, aumentando a eficiência de degradação (ARIN; THONGTEM; THONGTEM, 2013; LIAO; BADOUR; LIAO, 2008; ZHANG et al., 2007). Assim, o uso de ZnO como fotocatalisador para a degradação de poluentes orgânicos tem sido promissor em relação a outros óxidos, por causa do seu baixo custo e alta reatividade (FRADE; GOMES; PEREIRA, 2012; SARAVANAN et al., 2013).

A fim de melhorar o desempenho fotocatalítico destes semicondutores, a utilização dos óxidos em escala nanométrica suportados em outros substratos tem sido frequente. Esta combinação oferece não somente grande área superficial que contribui para adsorção de moléculas e íons, mas também facilita a manipulação e separação do catalisador. O problema do ponto de vista prático para o uso de óxidos puros como o TiO_2 é que são macroscopicamente pós muito finos que quando misturados em água tornam uma dispersão branca

aumentando muito o espalhamento da radiação incidente e também dificultando a recuperação do fotocatalisador por processos de filtração e/ou decantação (NASSAR; MESSADDEQ; RIBEIRO, 2002; OKADA et al., 2008; QOURZAL et al., 2009; VISHWAS et al., 2011; YIN et al., 2013; ZHANG et al., 2011).

Um dos métodos mais empregados na preparação de materiais nanoestruturados é o processo sol-gel (FARDINDOOST et al., 2010; SAKULKHAEMARUETHAI; SREETHAWONG, 2011). Em relação a outras técnicas, este método é superior, principalmente com relação à manipulação de compósitos em escala nanométrica, pois possibilita a introdução de outras espécies em grandes concentrações, com formação de compósitos de óxidos de metais altamente dispersos e homogêneos, permitindo ainda o controle de tamanho, porosidade e cristalinidade do material (BEHNAJADY et al., 2011; DEBECKER; HULEA; MUTIN, 2013; FERREIRA; RANGEL, 2009; GIORDANO; ANTONIETTI, 2011; TANAKA et al., 2002; VALASKI et al., 2010; XU et al., 2004).

No presente capítulo apresentamos a preparação dos materiais $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST) e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ (STZ) pelo método sol-gel e a caracterização desses materiais. A metodologia foi escolhida devido às vantagens expostas acima, mas principalmente pela sua simplicidade e facilidade operacional. A preparação do material ST tomou como base a metodologia desenvolvida por ALFAYA e colaboradores em 1998. Já a preparação do material STZ necessitou do desenvolvimento da sua metodologia, pois o zinco apresenta grande tendência à formação de grandes cristalitos (aglomerações) neste tipo de material. Como o material STZ foi sintetizado pela primeira vez, houve a necessidade de um vasto conhecimento das informações da literatura sobre as características do zinco, antes da síntese, para que o material fosse nanométrico.

I.2 PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1. Reagentes

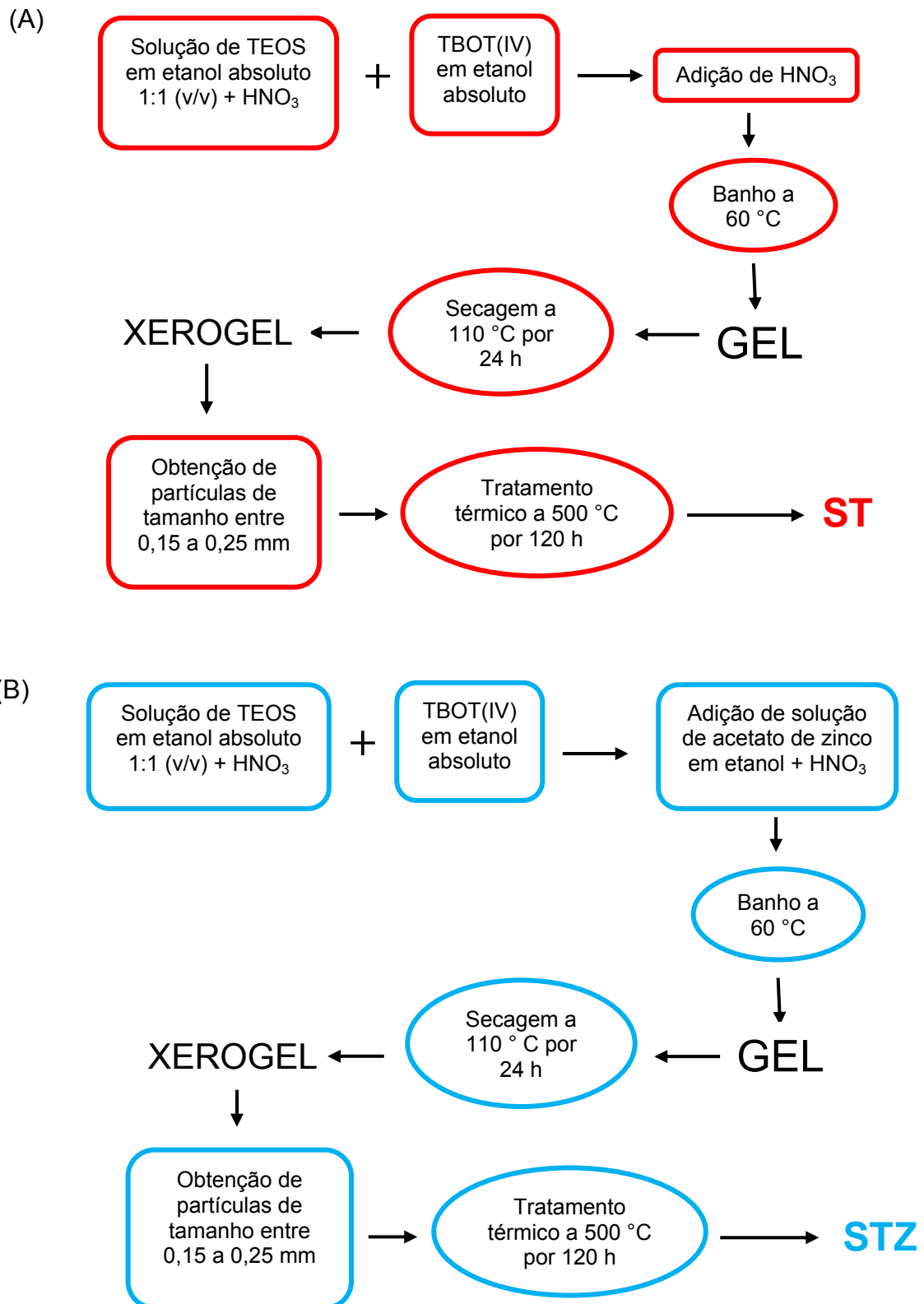
Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a água utilizada foi de qualidade Milli-Q_{plus}. Os reagentes utilizados foram o tetraetilortossilicato 98% (Acrös Organics), o tetrabutílorotitanato 99% (Aldrich), o etanol absoluto (Cinética), o ácido nítrico concentrado (BIOTEC) e o acetato de zinco dihidratado 99,5% (Biotec).

I.2.2 Preparação do material SiO₂/TiO₂ (ST)

O material ST foi preparado pelo processo sol-gel desenvolvido por Alfaya e colaboradores (ALFAYA; GUSHIKEM; CASTRO, 1998) com algumas modificações. Neste estudo foram preparados materiais ST em diferentes proporções de Si:Ti nomeados respectivamente de ST2, ST3 e ST4. O procedimento para a preparação do material ST2 foi o seguinte: em um balão foram adicionados 62,0 mL de tetraetilortossilicato (TEOS), 62,0 mL de etanol absoluto, 5,7 mL de água e 0,4 mL de ácido nítrico concentrado. A mistura foi deixada em agitação e na temperatura de 80 °C por 2 h. Em seguida o aquecimento foi desligado e quando a temperatura do sistema atingiu a temperatura ambiente foram adicionados 144,1 mL de etanol absoluto e 18,7 mL de tetrabutílorotitanato (TBOT) lentamente e com forte agitação. Quando todo o TBOT foi adicionado à mistura reacional foi deixada em agitação na temperatura ambiente por 2 h. Por fim foram adicionados 18,8 mL de água e 0,7 mL de ácido nítrico concentrado e a mistura foi deixada em agitação na temperatura ambiente por mais 2 h. Em seguida a mistura foi deixada a 60 °C até a total gelatinização do sistema. O produto obtido foi seco a 110 °C por 24 h para a obtenção do xerogel. O material obtido foi triturado, peneirado e as partículas de diâmetro entre 0,15 e 0,25 mm foram separadas em um lote. Estas partículas foram submetidas a tratamento térmico a 500 °C por 120 h com fluxo de ar. Os materiais ST3 e ST4 foram preparados da mesma forma descrita anteriormente, alterando apenas a quantidade de TBOT na síntese, isto é, 28,0 e 42,0 mL, respectivamente. A Figura 1A mostra a rota de síntese do material ST.

I.2.3 Preparação do material SiO₂/TiO₂/ZnO (STZ)

O material STZ foi preparado pelo processo sol-gel, em diferentes proporções de Si:Ti:Zn nomeados de STZ2, STZ3 e STZ4, respectivamente. A preparação para o material STZ2 foi a seguinte: em um balão foram colocados 62,0 mL de TEOS, 62,0 mL de etanol absoluto, 5,7 mL de água e 0,4 mL de ácido nítrico concentrado. A mistura foi deixada em agitação na temperatura de 80 °C por 2 h. Em seguida o aquecimento foi desligado e quando o sistema atingiu a temperatura ambiente foram adicionados 144,1 mL de etanol absoluto e 18,7 mL de TBOT lentamente e com forte agitação. Então, a mistura reacional foi deixada em agitação na temperatura ambiente por 2 h. Em seguida foram adicionados 0,7 mL de ácido nítrico concentrado e 6,03 g de acetato de zinco dihidratado ((CH₃COO)₂Zn.2H₂O) dissolvidos em 18,8 mL de água lentamente e a mistura foi deixada em agitação na temperatura ambiente por mais 2 h. No final, a dispersão foi colocada em um béquer a 60 °C até a total gelatinização do sistema. O material obtido foi seco a 110 °C por 24 h. Este material foi triturado, peneirado e as partículas de diâmetro entre 0,15 e 0,25 mm foram separadas em um lote. Estas partículas foram submetidas a tratamento térmico a 500 °C por 120 h com fluxo de ar. Os materiais STZ3 e STZ4 foram preparados da mesma forma descrita anteriormente, alterando apenas a quantidade de TBOT (28,0 e 42,0 mL), de acetato de zinco dihidratado (9,04 e 13,56 g) e de água (28,2 e 42,7 mL) na última etapa na síntese, respectivamente. A Figura 1B mostra a rota de preparação do material STZ.

Figura 1 - Esquema da rota de síntese dos materiais ST (A) e STZ (B).

I.2.4 Caracterização

I.2.4.1 Área superficial específica (AS) e volume médio dos poros (V_p)

A área superficial específica e o volume médio dos poros dos materiais ST e STZ foram determinados pelo uso do equipamento Quantachrome Autosorb1 (ASAP) e os dados obtidos foram tratados pelo método matemático Barret, Joyner e Halenda (BJH).

I.2.4.2 Fluorescência de raios-X por dispersão em energia (FRXDE)

O teor de Si, Ti e Zn nas amostras preparadas foi determinado pelo uso do equipamento EDXRF 720HS Ray-Ny, marca Shimadzu e os dados obtidos foram tratados pelo método matemático dos parâmetros fundamentais.

I.2.4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (EIV)

Os espectros de EIV dos materiais foram obtidos pelo uso de um espectrômetro FTIR-8300, marca Shimadzu em pastilhas de KBr a 1% em massa após 240 acumulações.

I.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV e o mapeamento dos elementos por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EED) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200, marca Phillips utilizando um porta amostra de alumínio onde as amostras foram fixadas com fita de carbono dupla face e foram recobertas com ouro, utilizando o metalizador Balzers, modelo MED 020.

I.2.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (METAR)

As imagens de METAR das amostras foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL JEM-3010 a 300 kV. As amostras foram dispersas em isopropanol e centrifugadas por 15 minutos a 6.000 rpm, então duas gotas do sobrenadante foram colocadas em uma tela de cobre para realizar as imagens.

I.2.4.6 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X de pó dos materiais foi realizada em um difratômetro de raios-X XPERT PRO MPD, marca Panalytica, na faixa entre 5° e 70° , com passo angular de $0,05^\circ$, $V = 30$ kV e $i = 20$ mA.

I.2.4.7 Espectroscopia Raman na região do infravermelho (Raman-IV)

Os espectros de Raman-IV foram obtidos em um equipamento Bruker RAM II, com excitação em 1064 nm, a 500 mW, resolução de 4 cm^{-1} , varredura de 400 a 4000 cm^{-1} e os espectros foram registrados após 260 acumulações.

I.2.4.8 Espectroscopia Raman intensificado pela superfície (Raman-ERIS)

Os espectros Raman com efeito de amplificação de superfície das amostras foram obtidos em um espectrômetro Raman Delta-Nu Advantage, com excitação em 532 nm e varredura de 200 a 2000 cm^{-1} . O coloide de prata foi preparado segundo o procedimento de Lee-&-Meisel (SANTANA et al., 2006; LE RU; ETCHEGOIN, 2009), onde foi utilizada a proporção de 0,01 g do material para 5 gotas de suspensão do coloide.

I.2.4.9 Espectroscopia de refletância difusa (ERD)

Os espectros de refletância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro Ocean Optics USB200+ com sonda para “*backscattering*” e com “*software*” integrado Spectra Suite. O padrão utilizado foi o sulfato de bário.

I.2.4.10 Ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do ponto de carga zero dos materiais, foi utilizado o método de adição de sólido (WANG; ZHANG; WANG, 2008). Foram pesadas porções de 0,1 g do material e colocadas em 11 frascos. Em cada um foi adicionado 45 mL de solução de KNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com o pH ajustado entre 2 e 12 com auxílio de soluções de HNO_3 e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O volume final de cada frasco foi completado para 50,0 mL com a solução de KNO_3 . Os frascos foram tampados e agitados a 250 rpm por 48 horas. A seguir, alíquotas do sobrenadante de cada frasco foram retiradas e o valor do pH da solução foi medido. Este procedimento foi repetido mais duas vezes com soluções 0,1 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .

I.2.4.11 Fotoluminescência (FL)

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos utilizando um laser de Xe (405 nm) de baixa potência, um filtro de 435 nm, uma potência de 0,31 mW e o espectrofotômetro mini USB 2000+ da Ocean Optics.

I.2.4.12 Termogravimetria (TG)

As curvas de TG foram obtidas através de um equipamento Perkin-Elmer TGA 4000, utilizando N_2 como gás de arraste com um fluxo de 20 mL min^{-1} e na faixa de temperatura entre 30° e 900°C .

I.2.4.13 Calorimetria exploratória diferencial (CED)

As análises de CED foram realizadas em equipamento DSC-60 Shimadzu, Detector TA-60 Shimadzu. O gás utilizado durante a análise foi o N₂ com fluxo de 30 mL min⁻¹, uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa entre 20 ° a 600 °C.

I.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.3.1 Caracterização

I.3.1.1 Área superficial específica (AS) e volume médio dos poros (V_p)

A Tabela 1 mostra os valores de área superficial específica e volume médio dos poros dos materiais ST e STZ.

Tabela 1 - Área superficial específica (AS) e volume médio de poro (V_p) dos materiais ST e STZ.

Materiais	ST2	ST3	ST4	STZ2	STZ3	STZ4
AS (m² g⁻¹)	765	637	595	721	605	567
V_p (mL g⁻¹)	0,63	0,57	0,52	0,61	0,55	0,50

Conforme pode ser observado na Tabela 1 com o aumento da quantidade de titânio nos materiais ocorre diminuição do volume médio dos poros e da área superficial específica. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da matriz de sílica ser formada por estruturas irregulares e a inserção de outros óxidos provoca um ordenamento na estrutura da sílica amorfa, diminuindo a área superficial e o volume médio dos poros (ALFAYA, 2000; KIM et AL., 2005). No caso do material STZ, com a inclusão de titânio e zinco na matriz de sílica, podemos observar que o efeito de estruturação é mais pronunciado, pois os valores de área superficial específica e de volume médio dos poros são menores quando comparados aos valores dos materiais ST. Entretanto, os materiais apresentam altos valores de área

superficial específica, o que apontam para um material de características microporosas (KIM et al., 2005).

I.3.1.2 Fluorescência de raios-X por dispersão em energia (FRXDE)

As quantidades de Ti, Si e Zn nos materiais ST e STZ foram determinadas por FRXDE. Os resultados obtidos nas análises estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Quantidades de Ti, Si e Zn dos materiais ST e STZ por FRXDE.

Materiais	Teor de SiO₂ (%)	Teor de TiO₂ (%)	Teor de ZnO (%)
ST2	78,46	21,54	-
ST3	68,95	31,05	-
ST4	62,07	37,93	-
STZ2	62,39	23,99	13,62
STZ3	49,02	31,71	19,27
STZ4	39,05	38,25	22,70

I.3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (EIV)

As Figuras 2 e 3 mostram os espectros de EIV dos materiais ST e STZ e mostram que o perfil dos espectros EIV dos materiais ST e STZ são semelhantes entre si. As bandas em torno de 3430 cm^{-1} e em 1635 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento e a deformação angular do grupo -OH da molécula de água fisiossorvida (LI; LIU; ZHANG, 2010; YUAN et al., 2010). As bandas em 950 cm^{-1} podem ser atribuídas à ligação Si-OH na superfície da matriz (YUAN et al., 2010). A banda larga centrada em 1080 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico, a banda de 800 cm^{-1} ao estiramento simétrico e a banda em 450 cm^{-1} a deformação angular das ligações Si-O-Si presentes na matriz (CHUN; YIZHOUNG; HONGXIAO, 2001; YUAN et al., 2010; ZHANG et al., 2010). As bandas características das ligações Zn-O (472 cm^{-1}) e de Ti-O (530 cm^{-1}) não foram identificadas nos espectros obtidos (ZHAI et al., 2010; YU et al., 2010).

Figura 2 – Espectros de EIV dos materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C).

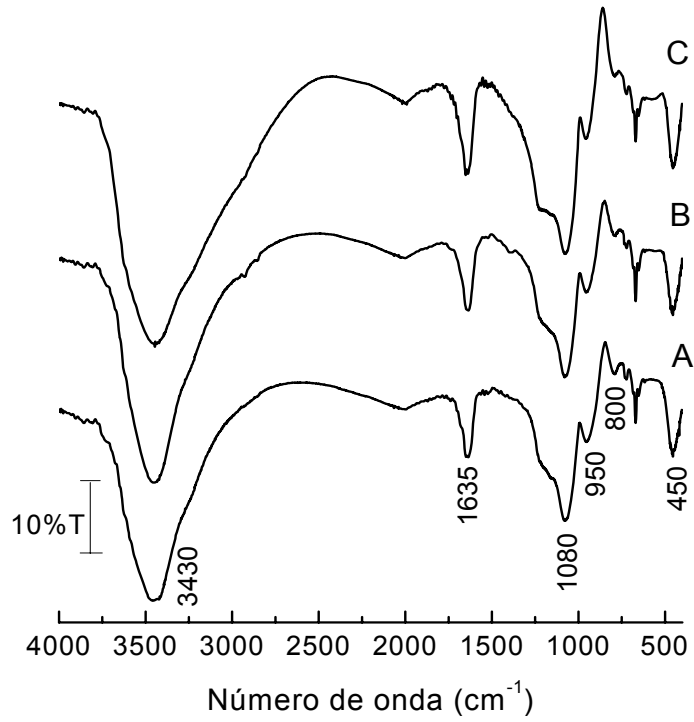
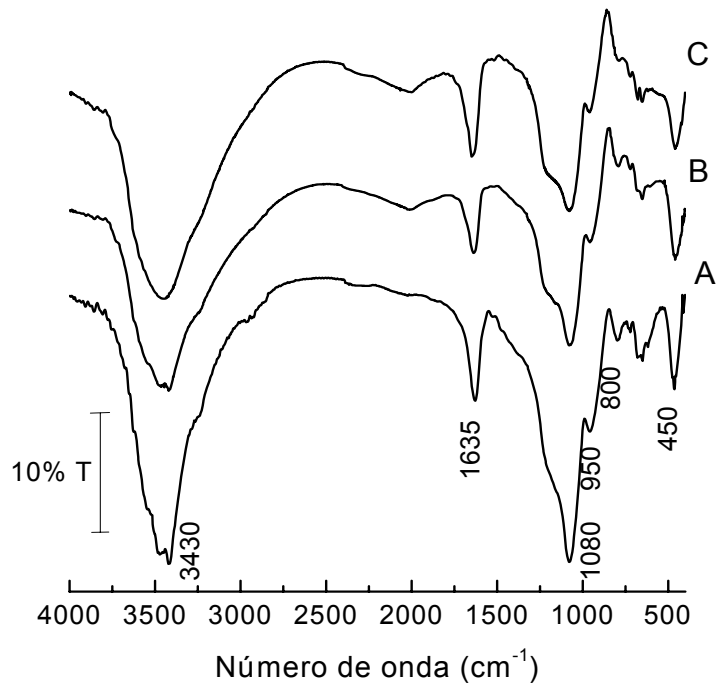


Figura 3 - Espectros de EIV dos materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C).



I.3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4A mostra a imagem de MEV de uma partícula de ST4 e as Figuras 4B e 4C mostram o mapeamento por EED dos elementos Si e Ti.

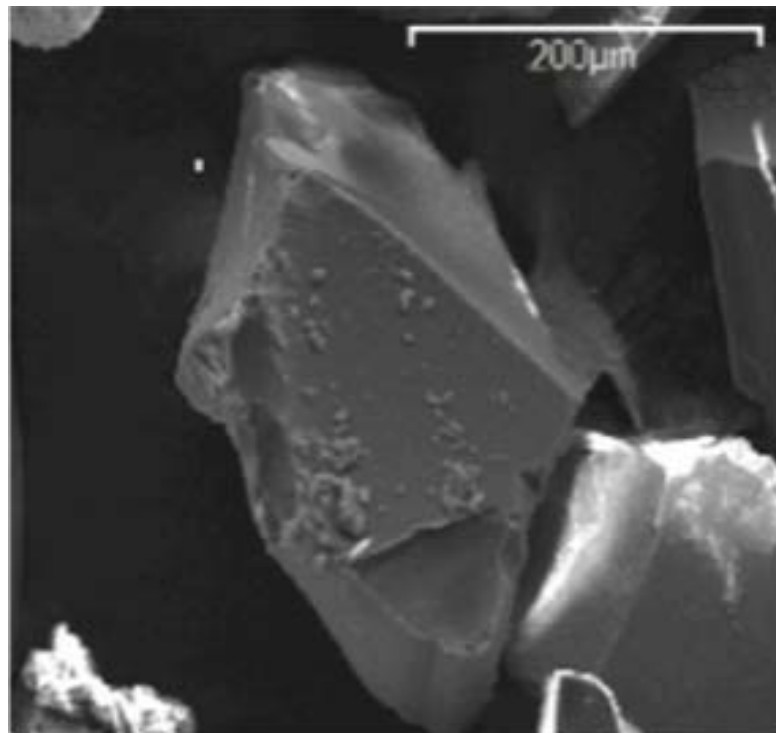
A Figura 5A mostra a imagem de MEV de uma partícula de STZ4 e as Figuras 5B, 5C e 5D mostram o mapeamento por EED dos elementos Si, Ti e Zn.

Pela observação das Figuras 4 e 5 podemos constatar que dentro da ampliação utilizada os materiais não apresentam aglomerações, evidenciando uma alta dispersão dos elementos formadores por toda a matriz.

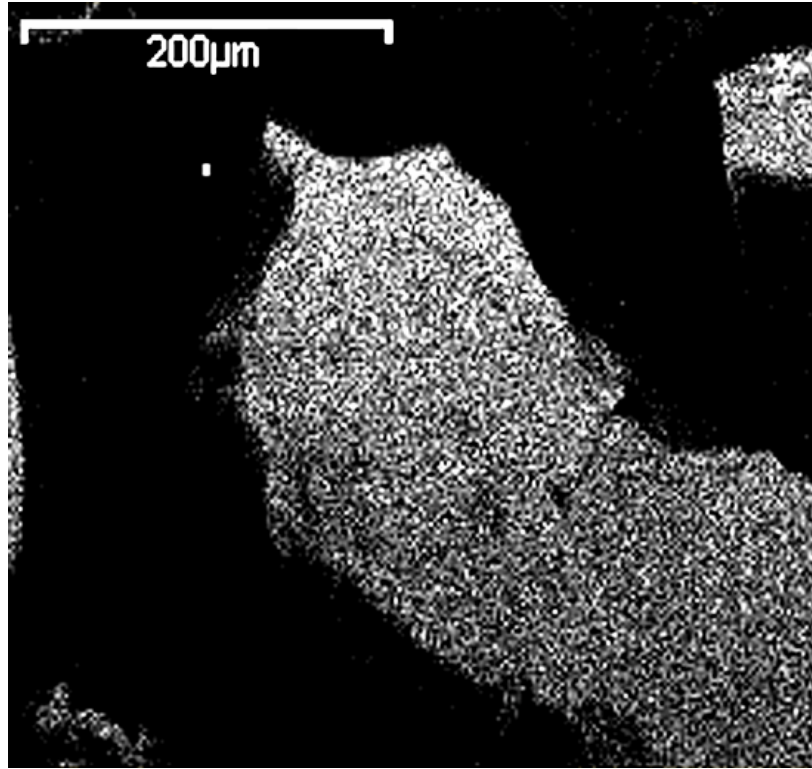
Nos espectros de EED nas Figuras 6 e 7, referentes aos materiais ST4 e STZ4 respectivamente, mostram que os materiais não apresentam impurezas, sendo identificados somente os elementos formadores do material. A presença de carbono no EED pode ser vinculada à fita adesiva de carbono usada para a fixação do material. O mesmo pode ser observado nos espectros de EED dos outros materiais, mostrados no Apêndice B.

Figura 4 - Imagem de MEV dos materiais ST4 (A) e mapeamento por EED dos elementos Si (B) e Ti (C).

(A)



(B)



(C)

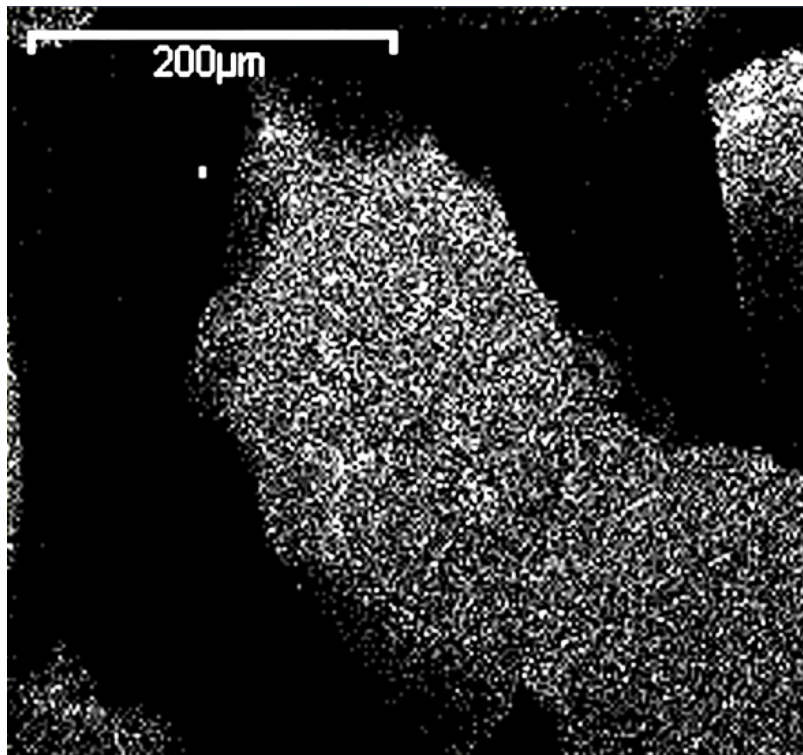
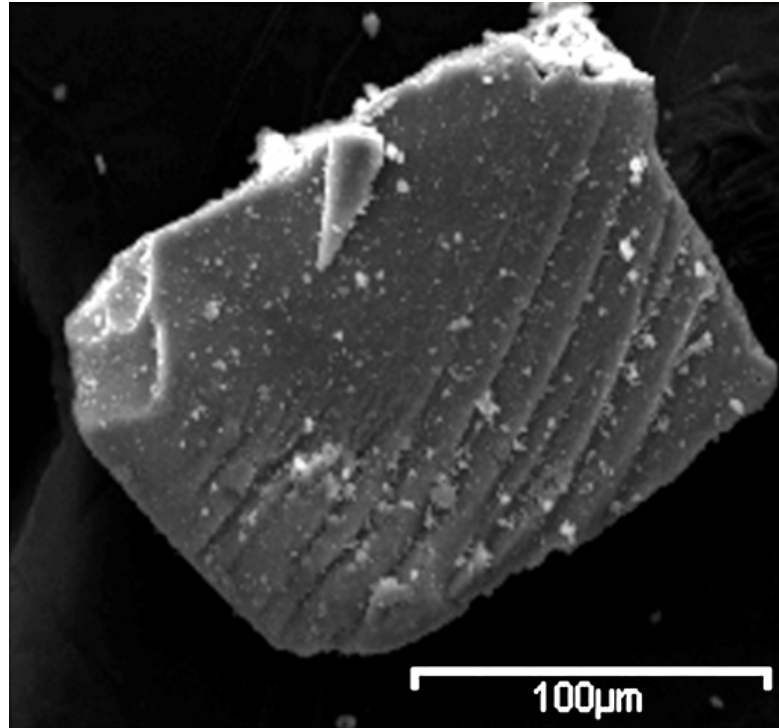
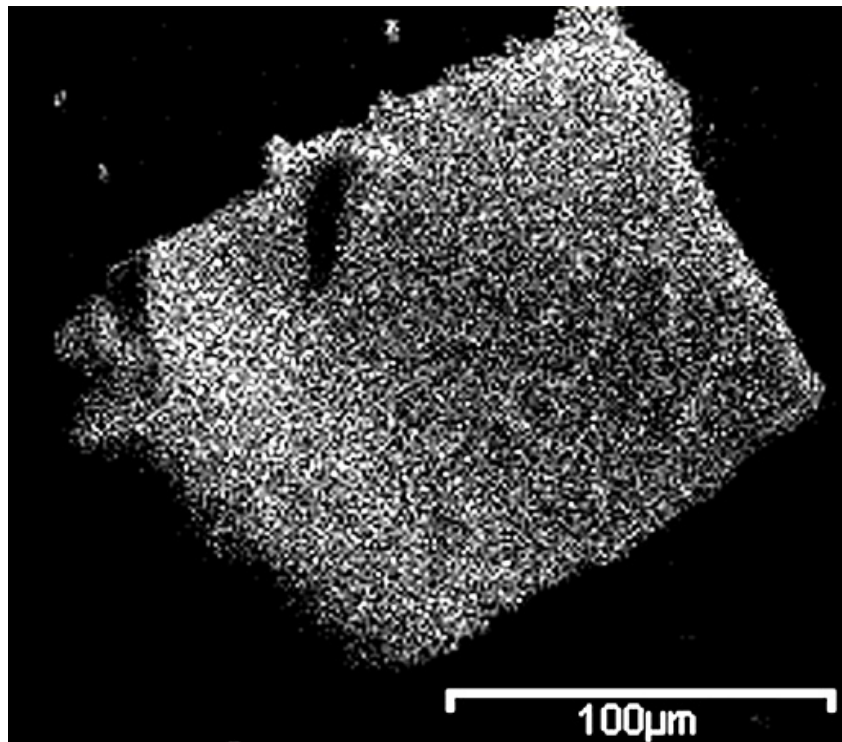


Figura 5 – Imagem de MEV dos materiais STZ4 (A) e mapeamento por EED dos elementos Si (B), Ti (C) e Zn (D).

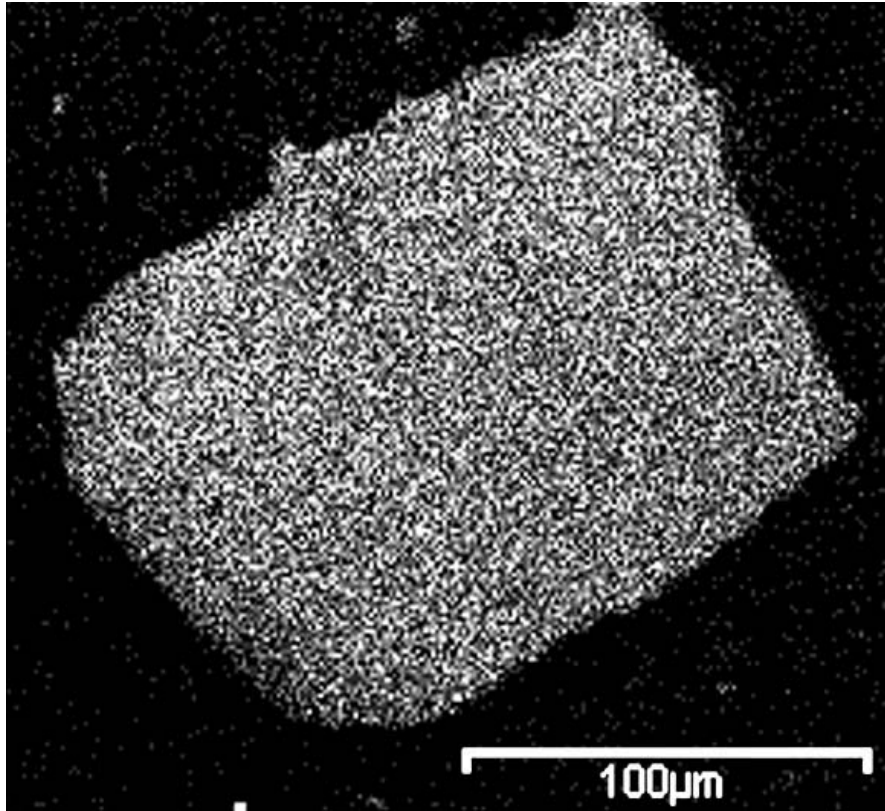
(A)



(B)



(C)



(D)

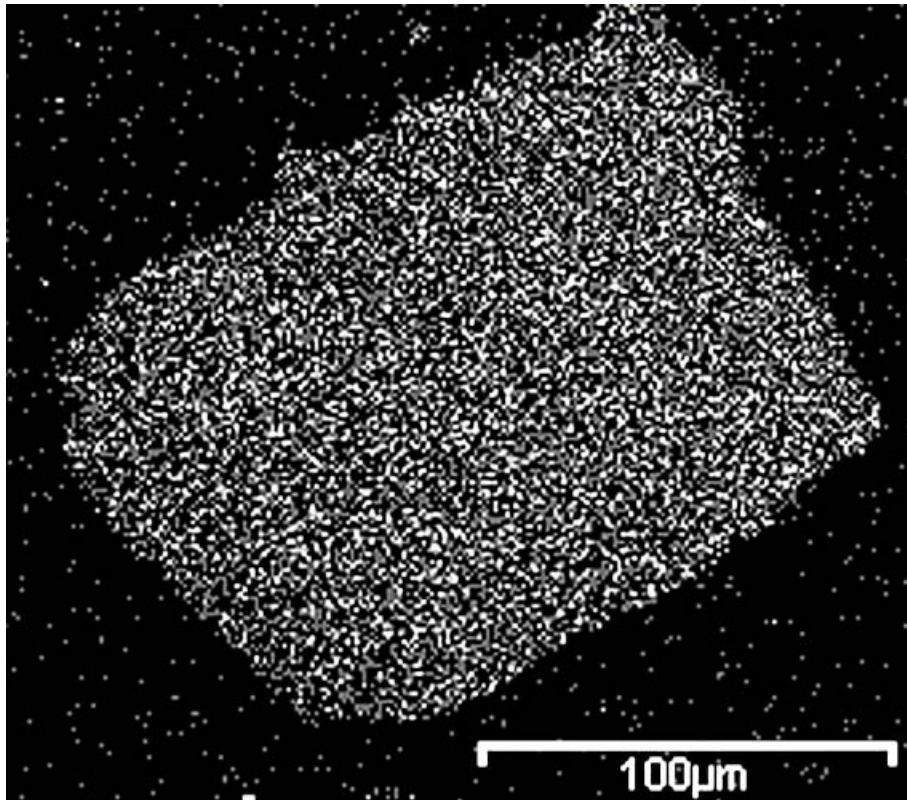


Figura 6 - Espectro de EED das partículas de ST4.

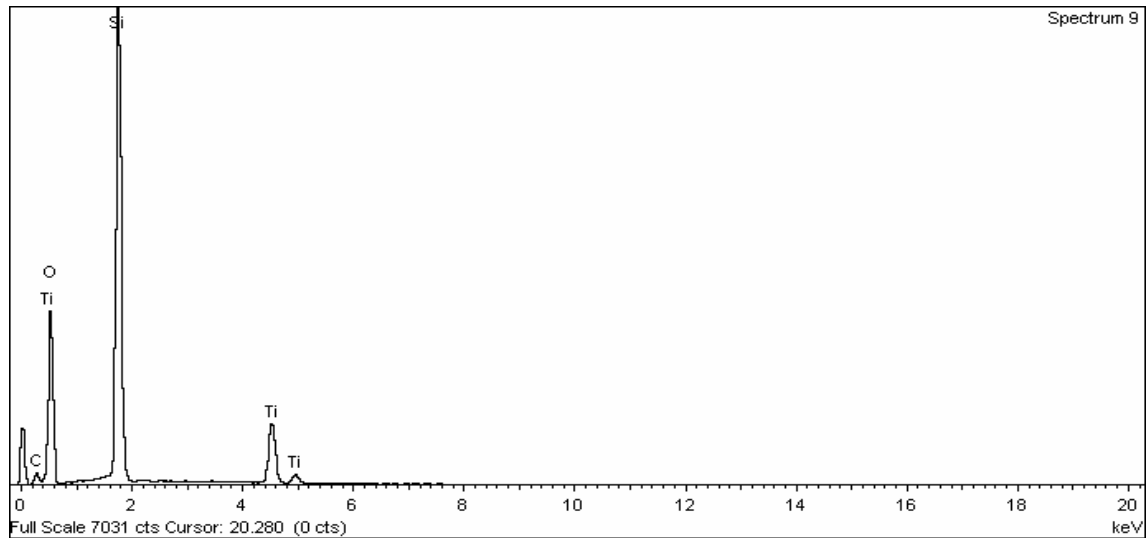
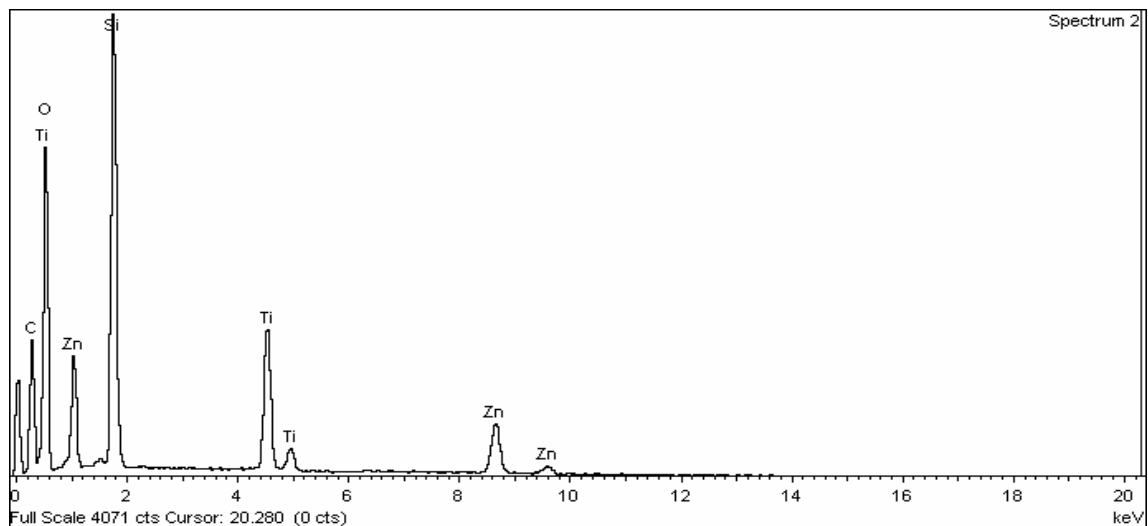


Figura 7 - Espectro de EED das partículas de STZ4.



I.3.1.5 Espectroscopia de refletância difusa (ERD)

Os espectros de ERD com o devido tratamento matemático possibilita estimar a energia de “*band gap*” e o tamanho dos nanocristalitos quando estes estão presentes. Desta forma, um espectro de refletância difusa foi obtido para cada material (Figuras 8 e 9) e a partir destes dados foi aplicada a função de Kubelka-Munk e o modelo de Tauc. Pela extrapolação da reta foram obtidos os valores de “*band gap*” para os materiais ST e STZ. O fator de desordem B foi calculado a partir do modelo de Tauc e indica o efeito de desordem no limite da

banda (MORIGAKI, 1999). A estimativa do tamanho do cristalito foi calculada por meio do uso do modelo da massa efetiva (BRUS, 1984; JACOBSSON; EDVINSSON, 2011). Os resultados são mostrados na Tabela 3 e todos os cálculos são mostrados no Apêndice C.

Figura 8 – Espectros de ERD para os materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C).

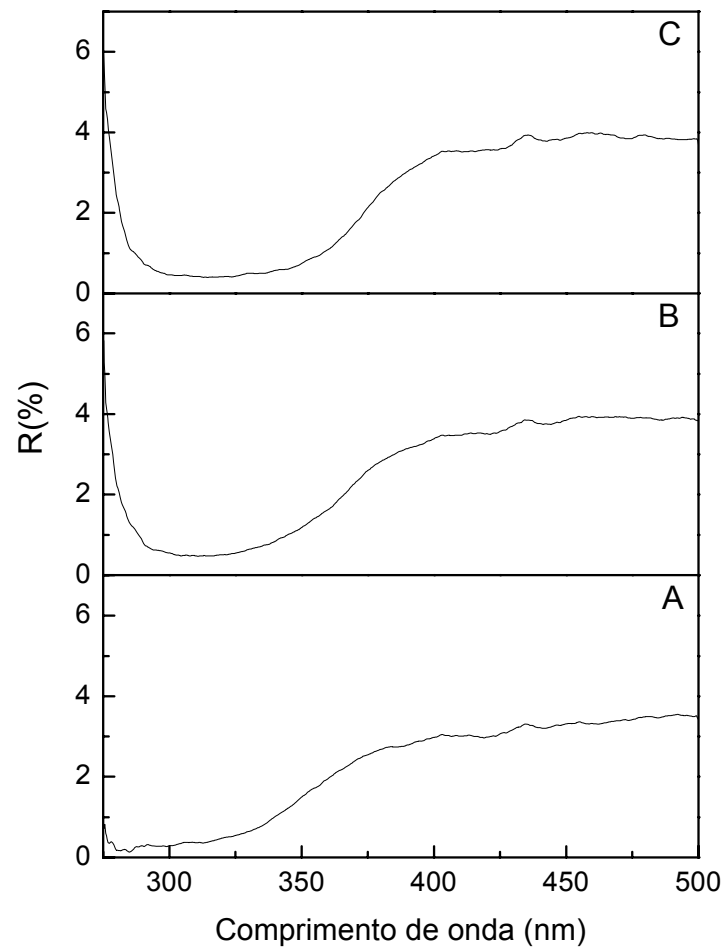


Figura 9 – Espectros de ERD para os materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C).

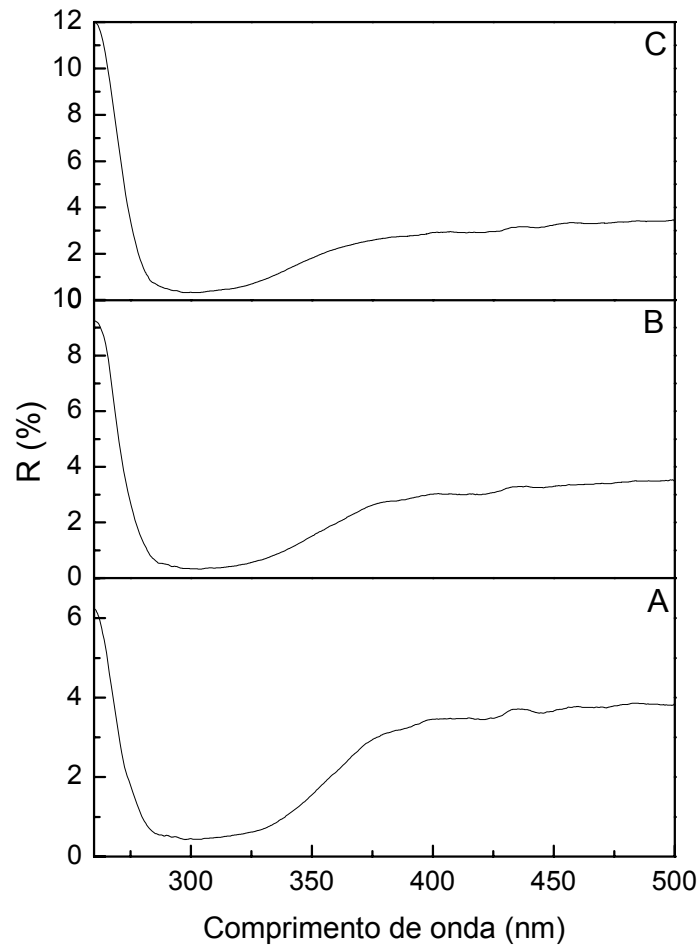


Tabela 3 – Valores da energia de “*band gap*”, do fator de desordem e estimativa do tamanho do cristalito para os materiais ST e STZ.

Material	Fator de desordem $B^{1/2}$ ($eV^{-1}m^{-1}$) ^{1/2}	Energia de “ <i>band gap</i> ” (eV)	Tamanho do cristalito (nm)
ST2	169,20±0,28	3,20±0,01	3,57
ST3	105,93±0,37	2,92±0,02	3,99
ST4	98,80±0,28	2,85±0,01	4,14
STZ2	141,97±1,27	3,22±0,04	3,45
STZ3	138,53±0,75	3,13±0,03	3,69
STZ4	113,76±0,98	3,03±0,04	3,87

Os valores mostrados na Tabela 3 indicam que para os materiais ST e STZ, o aumento da quantidade de outros óxidos (Ti e Zn) na matriz resulta em uma diminuição no fator de desordem B. Este fato pode indicar que a adição de elementos na matriz pode ter provocado uma maior estruturação na matriz, e que no caso do Zn, há maior facilidade em formar estruturas cristalinas, já que o Zn possui a propriedade de formar fases cristalinas mais facilmente, como poderá ser confirmado pelas análises de Raman e DRX (WREN et al., 2011).

Os cálculos de tamanho de cristalito apontam para um material nanoestruturado, e que quanto maior o tamanho dos nanocristalitos, menor a energia de “*band gap*” do sistema. Portanto, o papel da matriz de sílica pode ser visto como um elemento confinante (isolante), reduzindo o tamanho das partículas de TiO₂ e conseqüentemente aumentando a energia de separação entre as bandas de valência e de condução, uma vez que quanto menor o cristalito, maior o “*band gap*” do sistema (WANG; HERRON, 1991).

Porém, apesar de haver um aumento do “*band gap*” com a diminuição do tamanho da partícula, a obtenção de um material com partículas em escala nanométrica em muito contribui para sua aplicação na fotocatalise, pois considerando que a fotoatividade é afetada pelas propriedades da superfície do catalisador, os materiais nanocristalinos apresentam efeitos de confinamento quântico, que ajudam na diminuição de recombinação elétron-buraco. Além disso, apresentam grande área superficial específica, como visto nas análises de ASAP, que auxiliam na interação do substrato com os sítios localizados na superfície da partícula (STRAUSS et al., 2011).

I.3.1.6 Difração de raios-X (DRX)

As Figuras 10 e 11 mostram os difratogramas dos materiais ST e STZ. Os difratogramas dos materiais ST e STZ, tratados termicamente a 500 °C por 120 h, não apresentam fases cristalinas detectáveis dos óxidos formadores, apenas a presença do halo amorfo da sílica entre 15 e 30° (2 θ) (STRAUSS et al., 2011).

Figura 10 – Difratoogramas de raios-X dos materiais ST2 (A), ST3(B) e ST4(C) tratados termicamente a 500 °C por 120 h.

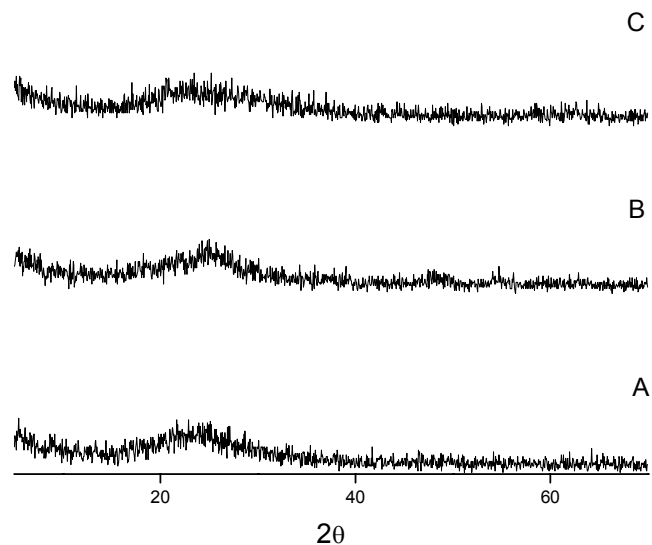
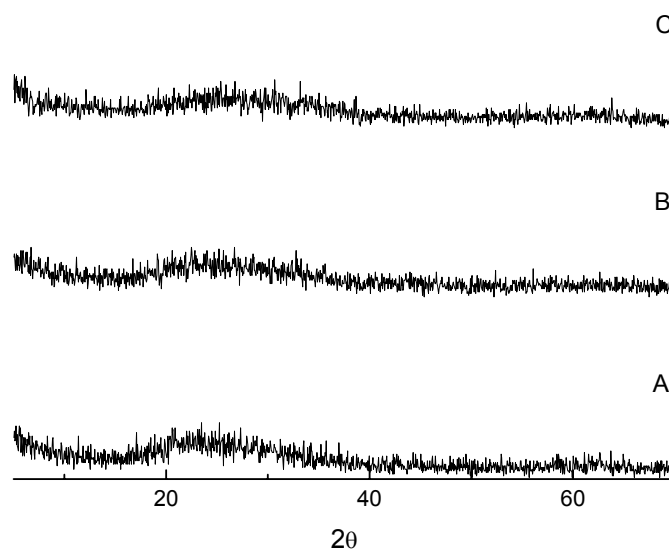


Figura 11 – Difratoogramas de raios-X dos materiais STZ2 (A) STZ3 (B) e STZ4 (C) tratados termicamente a 500 °C por 120 h.



Tratamentos térmicos com temperaturas de 750 °C (Apêndice D) e 1050 °C por 8 horas são mostrados nas Figuras 12 e 13. O tratamento térmico a altas temperaturas foi realizado para facilitar a identificação das possíveis fases cristalinas presentes nos materiais.

Figura 12 – Difratomogramas de raios-X dos materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C) tratados termicamente a 1050 °C; A: Anatase.

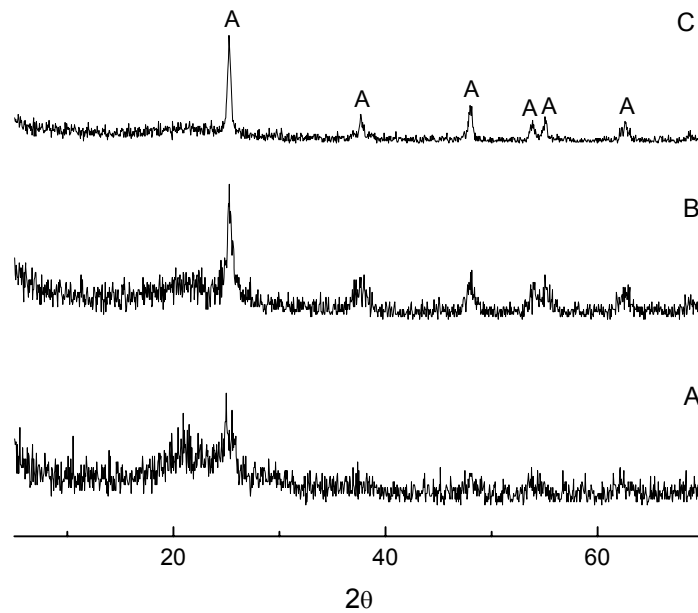
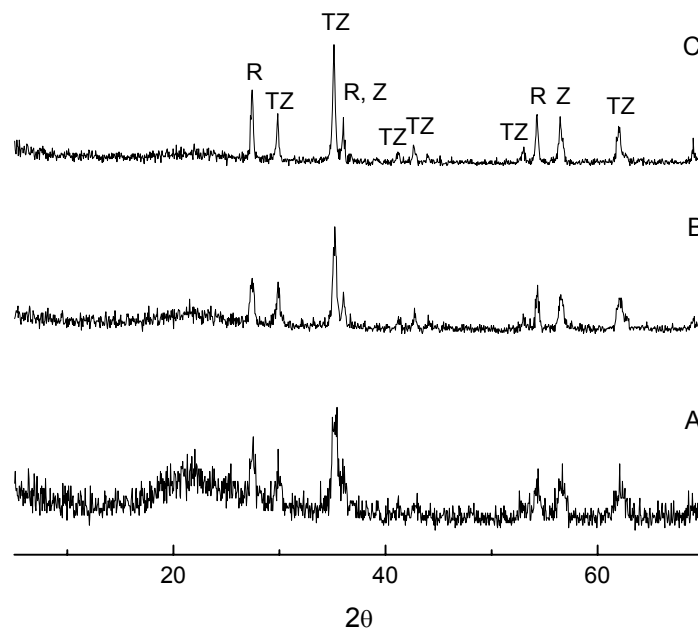


Figura 13 – Difratomogramas de raios-X dos materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C) tratados termicamente a 1050 °C; R: fase rutilo (TiO_2), Z: fase wurtzita (ZnO), TZ: fase espinélio inverso (Zn_2TiO_4).



Nos materiais ST tratados termicamente a 1050 °C (Figura 12) podemos observar apenas o aparecimento dos picos referentes à fase cristalina anatase do TiO_2 em 25,2°; 37,7°; 48,0°; 53,9°; 55,0° e 62,6° (JCPDS: 01-071-1166).

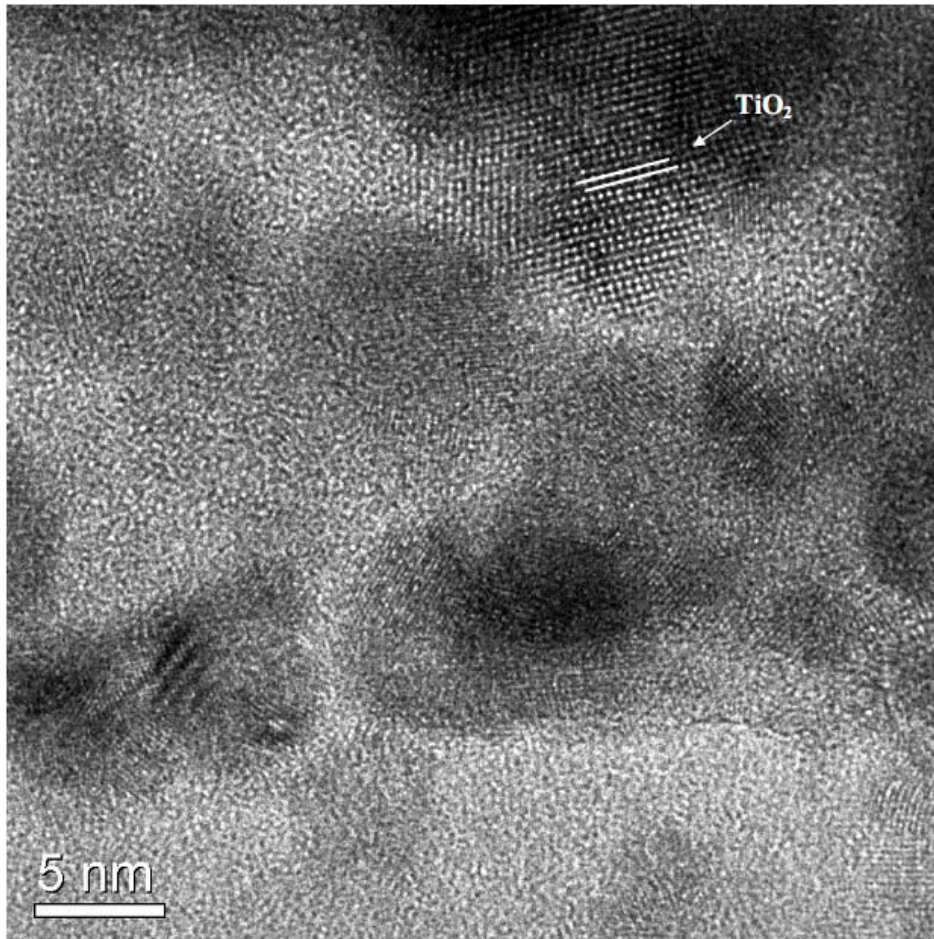
Nos materiais STZ tratados termicamente a 1050 °C (Figura 13) podemos observar diversos picos, os quais podem ser identificados como: o conjunto de picos em 27,4°; 36,0° e 54,3° são referentes a fase cristalina rutilo (JCPDS: 01-077-0442), o conjunto de picos em 29,8°; 35,1°; 42,6°; 53,0° e 62,0° são característicos do espinélio invertido Zn_2TiO_4 na fase cúbica (JCPDS: 01-077-0014), assim como os picos em 56,5° e 69,0° estão relacionados à fase cristalina de ZnO no sistema hexagonal, wurtzita (JCPDS: 01-080-0075). A formação da fase tipo espinélio inverso do Zn_2TiO_4 é típica e preferencial quando se tem a mistura de TiO_2 e ZnO e temperaturas acima de 700 °C (ARIN; THONGTEM; THONGTEM, 2013; WANG et al., 2005).

Os espinélios normais possuem a forma cúbica, com os átomos de Ti^{4+} ocupando os sítios tetraédricos e os átomos de Zn^{2+} as posições octaédricas. Porém, há uma segunda possibilidade para o espinélio, que é mantendo a simetria cúbica da cela unitária, mas com metade dos átomos de Zn^{2+} ocupando os interstícios tetraédricos, os átomos de Ti^{4+} ocupando os octaédricos e a outra metade dos átomos Zn^{2+} distribuídos aleatoriamente. Esta disposição de átomos forma o espinélio inverso, de fórmula genérica $Y^{2+}(X^{4+}Y^{2+})O_4$. Esta distribuição dos átomos leva em conta o princípio de máxima neutralização de carga, em que os cátions com maior carga ocupam o interstício de maior número de coordenação. Logo, o cátion Ti^{4+} prefere o sítio octaédrico e o Zn^{2+} prefere o sítio tetraédrico, porque apresenta distância interbanda pequena, possibilitando uma hibridização de 3 elétrons d com 1 elétron s, formando 4 ligações (VERWEY; HEILMANN, 1947). Além disso, quando o íon Ti^{4+} atua como “formador” da rede, é de se esperar que tenha coordenação igual a 4, semelhante ao Si^{4+} , mas quando atua como “modificador” de uma rede como sílica, eles experimentam um meio mais iônico, permanecendo no estado hexacoordenado. Assim, a formação de fases de Zn_2TiO_4 tem relação com a coordenação do Ti^{4+} , pois o aumento da concentração de Ti hexacoordenado faz com que eles requeiram cátions adicionais para fornecer carga positiva na rede (WREN et al., 2011).

I.3.1.7 Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (METAR)

As Figuras 14 e 15 mostram as imagens METAR dos materiais ST4 e STZ4, respectivamente.

Figura 14 - Imagem de METAR do material ST4.



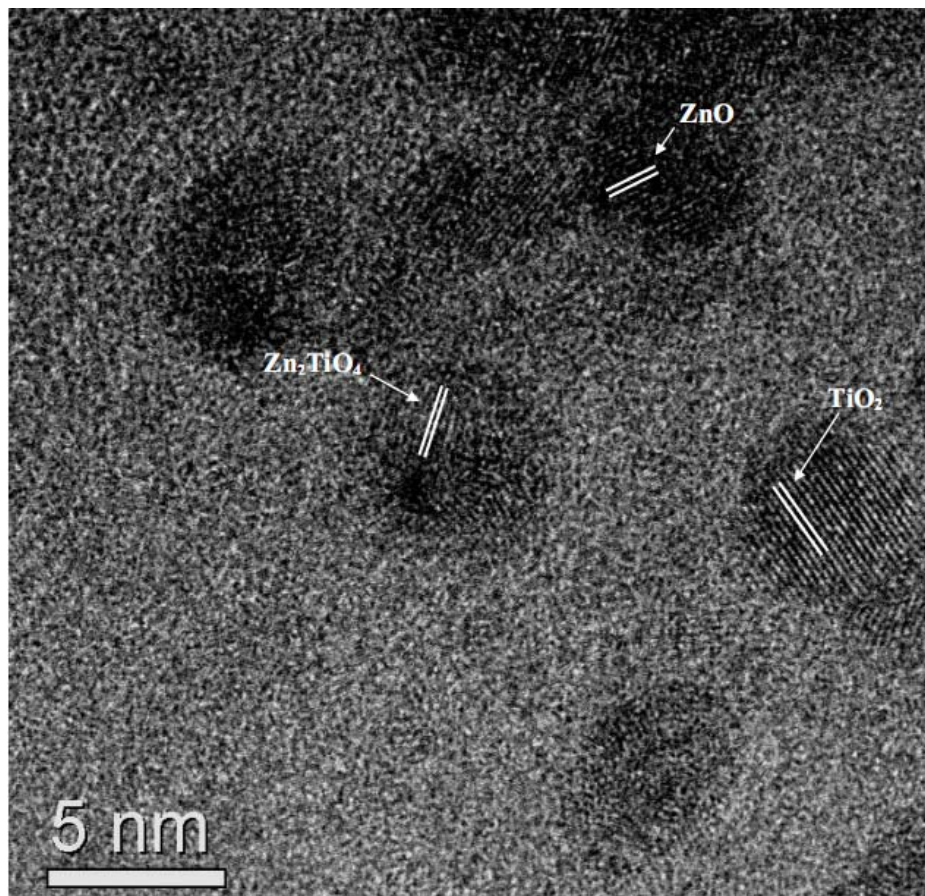
As imagens METAR das partículas do material ST4 mostram apenas o plano 101 da fase cristalina anatase (TiO_2) (JCPDS: 01-071-1166).

Nas partículas do material STZ4, as imagens METAR mostram domínios cristalinos que foram identificados com as seguintes fases nanocristalinas: plano 311 da fase Zn_2TiO_4 (JCPDS: 01-077-0014), o plano 101 da fase de ZnO hexagonal wurtzita (JCPDS: 01-080-0075) e o plano 110 da fase de TiO_2 rutilo (JCPDS: 01-077-0442).

As imagens METAR das partículas dos materiais possibilitam a medida dos domínios nanocristalinos. Tanto nos materiais ST quanto nos materiais

STZ podemos observar (Figuras 14 e 15) que o tamanho dos domínios nanocristalinos medidos estão compreendidos entre 4 e 5 nm de diâmetro e todos se encontram aleatoriamente dispersos pela matriz. Estes tamanhos de domínio indicam que os valores estimados pelos cálculos do MAME a partir dos dados de refletância difusa foram muito próximos e que o modelo utilizado foi eficiente para a determinação do tamanho médio dos nanocristalitos.

Figura 15 – Imagem de METAR do material STZ4.



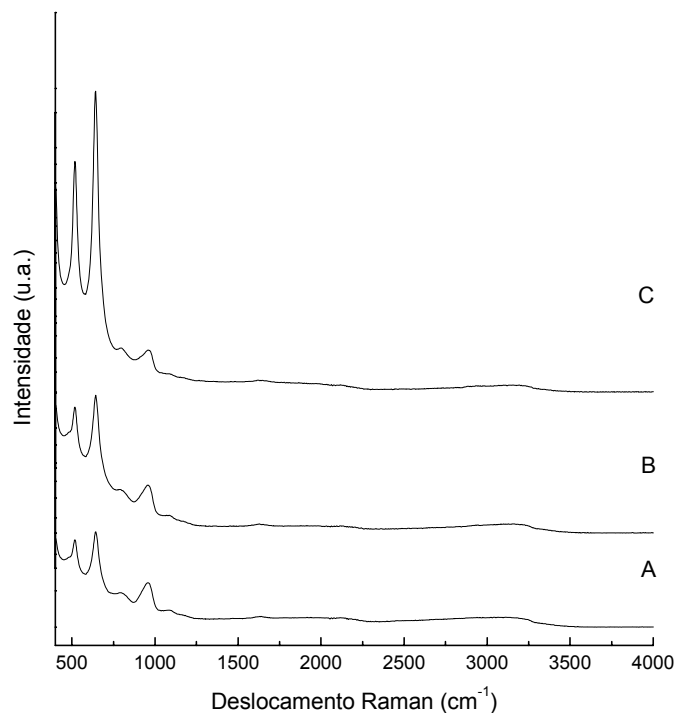
I.3.1.8 Espectroscopia Raman na região do infravermelho (Raman-IV)

O dióxido de titânio possui três fases cristalinas que o caracteriza: a fase anatase com geometria tetragonal e seis modos ativos no Raman ($A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$); a fase rutilo com geometria tetragonal e quatro modos ativos no Raman ($A_{1g}+B_{1g}+ B_{2g} +E_g$) e por último a fase brookita com geometria ortorrômbica e trinta e seis modos ativos no Raman ($9A_{1g}+9B_{1g}+ 9B_{2g} +9B_{3g}$) (BERSANI; LOTTIC; DING, 1998; SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010).

A Figura 16 mostra os espectros de Raman-IV dos materiais ST. Podemos observar a presença das bandas em 516 e 641 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos A_{1g} e E_g do TiO_2 na fase anatase (SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010; ZHANG et al., 2000). A banda em 960 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento das ligações Si-OH na superfície do material (LIU; DAVIS, 1994). Com o aumento do teor de Ti nas amostras, este pico tem sua intensidade diminuída, mostrando que a adição de titânio na matriz de sílica provoca alterações na superfície, diminuindo a quantidade de grupos silanóis e provavelmente aumentando a presença de grupos Ti-OH na superfície. Ainda, com a maior concentração de Ti na matriz, os picos referentes à fase anatase tornam-se mais intensas, indicando que uma maior quantidade desta fase está presente no material ST4. Outras fases como o rutilo ou a brookita (TiO_2) não foram encontradas nos materiais ST.

Os materiais STZ não puderam ser devidamente analisados por esta técnica devido a forte fluorescência. Este fenômeno pode estar relacionado a presença do óxido de zinco na matriz. Desta forma os materiais STZ foram analisados por Espectroscopia Raman intensificado pela superfície (Raman-ERIS).

Figura 16 – Espectros de Raman-IV dos materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C).

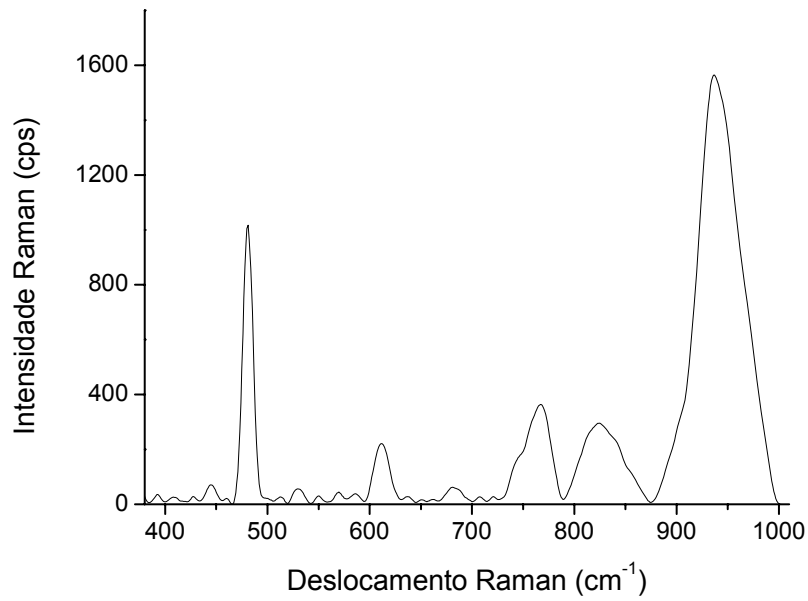


I.3.1.9 Espectroscopia Raman intensificado pela superfície (Raman-ERIS)

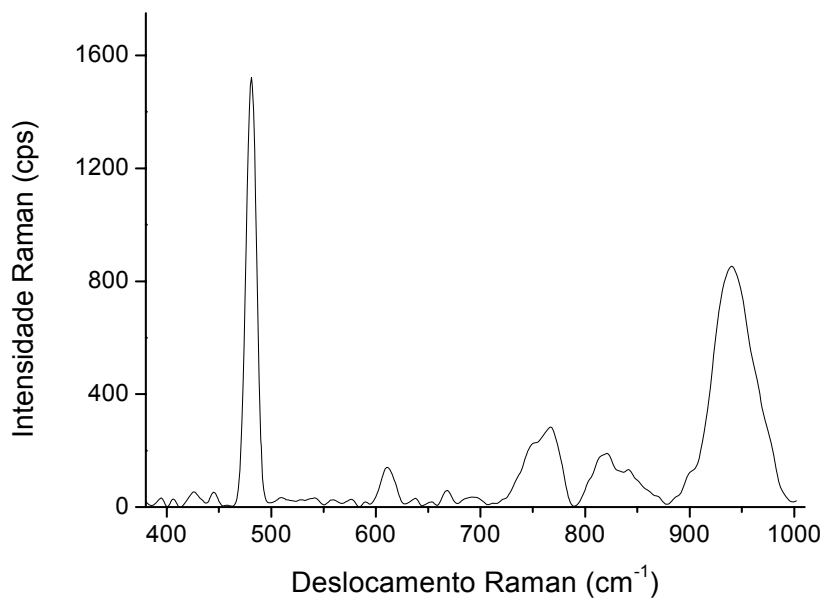
As Figuras 17 e 18 mostram os espectros Raman-ERIS dos materiais STZ.

Figura 17 – Espectros de Raman-ERIS dos materiais STZ2 (A) e STZ3 (B).

(A)

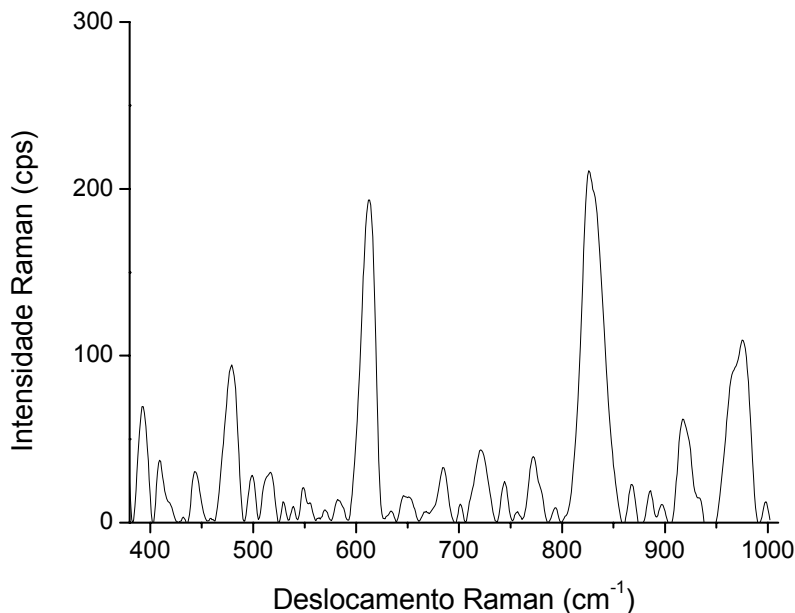


(B)



As Figuras 17A e 17B mostram que nos materiais STZ2 e STZ3 a banda referente ao modo E_{2g} da fase de espinélio inverso de Zn_2TiO_4 aparece em 479 cm^{-1} (WANG; SAXENA; ZHA, 2002), a banda em 613 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo A_{1g} da fase rutilo (TiO_2) (SWAMY, 2008) e o conjunto de bandas na região de 750 a 1000 cm^{-1} pode ser atribuído à espécie química citrato livre e aos seus produtos de decomposição devido a desestabilização do coloide na superfície dos materiais durante a análise (MUNRO et al., 1995).

Figura 18 – Espectro de Raman-ERIS do material STZ4.



A Figura 18 do material STZ4 mostra as bandas de 395 , 407 e 518 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos B_{1g} e A_{1g} do TiO_2 na fase anatase (BERSANI; LOTTIC; DING, 1998; ZHANG et al., 2000). As bandas em 421 , 443 e 613 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos B_{1g} , E_{1g} e A_{1g} da fase rutilo do TiO_2 (SWAMY, 2008). As bandas em 479 e 721 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos F_{2g} e A_{1g} da fase de espinélio inverso de Zn_2TiO_4 (WANG; SAXENA; ZHA, 2002). A banda em 498 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo A_2 referente à SiO_2 na fase de α -quartzo (ETCHPARE; MERIAN; SMETANKINE, 1974) e as bandas em 570 , 589 e 685 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos A_1 , $E_{1,LO}$ e E_g de ZnO na fase wurtzita (DAMEN; PORTO; TELL, 1965). O conjunto de bandas na região de 750 a 1000 cm^{-1} pode ser atribuído à espécie química citrato livre e aos seus produtos de

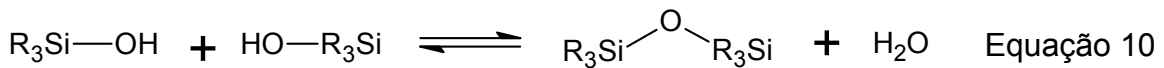
decomposição devido à desestabilização do coloide na superfície do material durante a análise (MUNRO et., 1995).

Foram observados modos vibracionais referentes à TiO_2 , SiO_2 e ZnO na amostra STZ4 que não foram observados nas amostras STZ3 e STZ2, entretanto deve-se observar que o uso do efeito ERIS (que em um primeiro momento teve o propósito de tornar o sinal Raman da amostra mais intenso que o sinal da fluorescência) fica limitado a superfície da amostra (LE RU; ETCHEGOIN, 2009). Desta forma, tem-se que a análise realizada se limita a espécies na superfície dos materiais e os modos observados para TiO_2 , SiO_2 e ZnO na amostra STZ4, que não foram observados nas amostras STZ3 e STZ2, não necessariamente indicam ausência destas fases, mas indicam que estas não estão presentes na superfície destes nanomateriais.

A formação de fases de TiO_2 , SiO_2 e ZnO na superfície da amostra STZ4 pode ser devido a segregação de fases cristalinas, observável em sistemas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (JIWEI et al., 1999; JUNG; PARK, 1999) e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (ALIFANTI et al., 2003) ou ainda na segregação dos componentes durante a síntese devido a utilização da rota sol-gel, onde em alguns casos pode ser observada a segregação de fases (BRINKER; SCHERER, 1990).

Admite-se que durante a fase de sol no processo de síntese, é possível a formação de partículas coloidais que irão se comportar como átomos ou gases difundindo-se e organizando-se de forma amorfa ou cristalina, fazendo com que as partículas formem fases concentradas cercadas pelo sol, assumindo diversas formas como coacervados, tectóides, cristalóides ou clusters. A secagem lenta de tectóides pode gerar cristalóides, cuja ligação de forma ordenada e irreversível, possibilita a formação de estruturas maiores. Ainda, a quantidade de catalisador ou da água adicionadas na síntese pode induzir a uma agregação rápida, originando clusters (BRINKER; SCHERER, 1990). Neste caso, considerando a quantidade de catalisador na agregação de partículas, deve-se observar que apesar da quantidade de ácido nítrico utilizado na síntese dos materiais STZ terem sido a mesma, a proporção de acetato de zinco adicionada variou para cada material. Sendo assim, o Zn^{2+} pôde comportar-se como um ácido de Lewis, catalisando a quebra de ligações Si-OR de forma semelhante ao próton, facilitando a formação de clusters.

Em relação à segregação rápida, observa-se também que a cinética de hidrólise de TEOS em catálise ácida depende da concentração de água no sistema, sendo a cinética de primeira ordem (em relação à água). Com uma proporção de H₂O:TEOS maior ou igual a dois, o mecanismo preferencial de hidrólise é através da liberação de água, como representado na equação abaixo (BRINKER; SCHERER, 1990), que explicaria a formação de clusters ou cristalitos de ZnO, TiO₂, Zn₂TiO₄ e de SiO₂, uma vez que foram utilizadas proporções de água na segunda etapa de hidrólise que variaram de 5,0 a 9,8 em relação ao TEOS.



I.3.1.10 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para a determinação do ponto de carga zero dos materiais foi utilizado o método de adição de sólido (WANG; ZHANG; WANG, 2008). O gráfico de pH_f-pH₀ versus o pH mostra uma curva característica de cada material e o PCZ dos materiais então é definido pela intersecção dos gráficos no eixo da ordenada igual a zero.

A Figura 19 mostra as curvas obtidas para a determinação do PCZ no material ST4 e neste caso o valor obtido foi de 2,0. A Figura 20 mostra as curvas obtidas para a determinação do PCZ do material STZ4 e para este caso o valor obtido foi de 6,6.

As curvas de PCZ dos dois materiais diferem entre si, devido à presença do Zn no STZ4, que de alguma forma impede a decomposição da matriz através da hidrólise dos grupos silanois em pH básico acima de 9,0. Este fato é comum para compostos à base de sílica e pode ser visto na curva para o ST4. Provavelmente, as ligações entre Si, O, Ti e Zn se organizam de um modo diferente na superfície dessa matriz, resultando em um comportamento singular do STZ4.

Figura 19 – Curva para a determinação do PCZ do ST4.

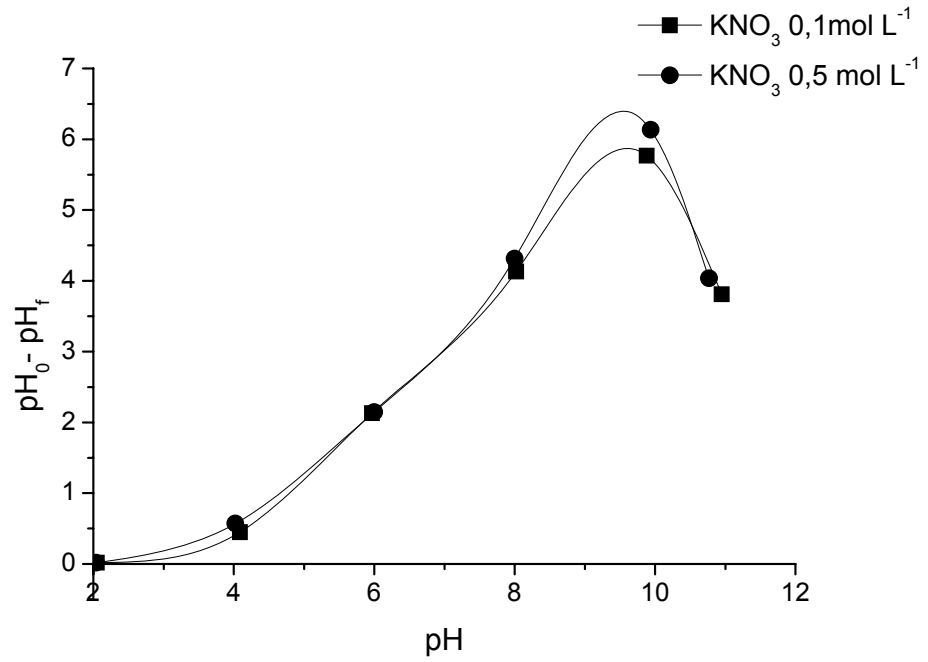
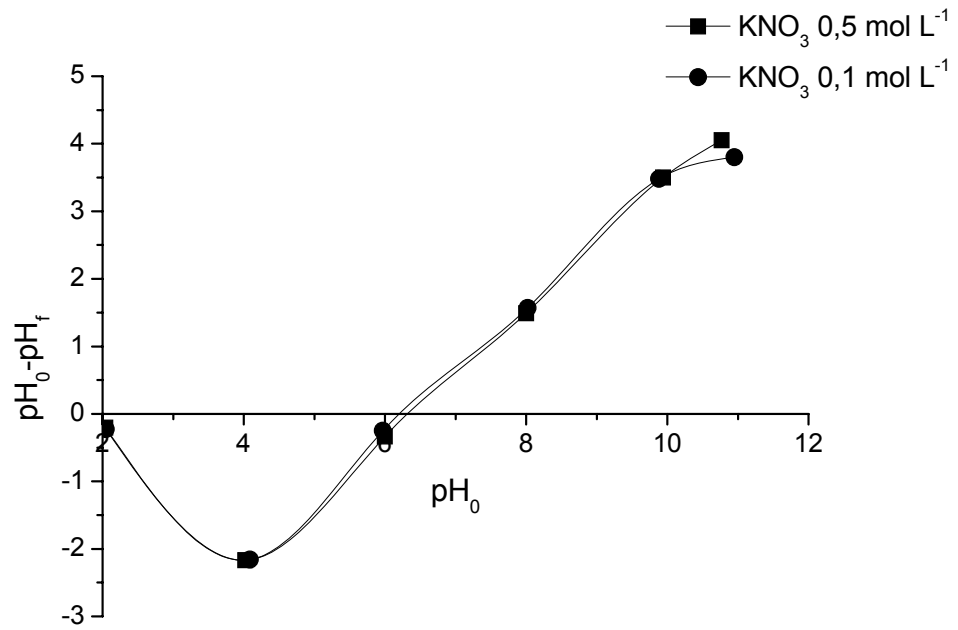


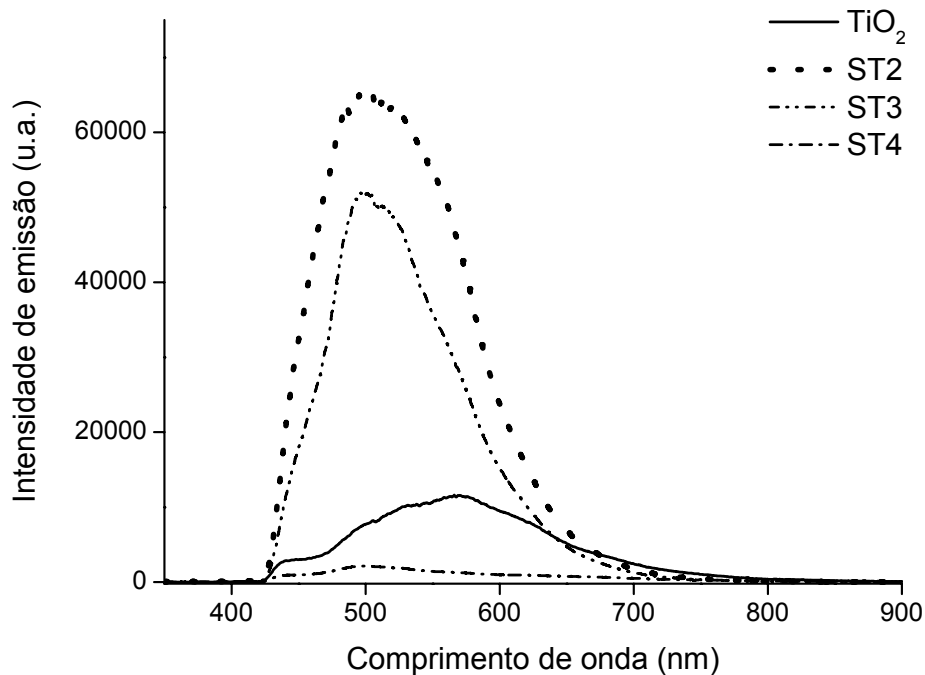
Figura 20 – Curvas para a determinação do PCZ do STZ4.



I.3.1.11 Fotoluminescência (FL)

As Figuras 21 e 22 mostram os espectros de FL para os materiais ST e STZ, comparados com as medidas dos óxidos comerciais TiO_2 (Degussa P-25) e o ZnO. Os espectros indicam que um aumento na concentração de elementos na matriz provoca uma diminuição na intensidade de PL, tanto para os materiais ST como para os STZ, sendo os picos de emissão de maior intensidade centrados em 501,7; 499,2; 494,8 e 569,8 nm para ST2, ST3, ST4 e TiO_2 , respectivamente (Figura 21) e 518,9; 494,3; 494,3 e 447,5 para STZ2, STZ3, STZ4 e ZnO, respectivamente (Figura 22). Os deslocamentos do maior pico dos materiais STZ representam um “*blueshift*”, indicando que houve a formação de nanopartículas em altas concentrações de Ti/Zn (HAGURA et al., 2011).

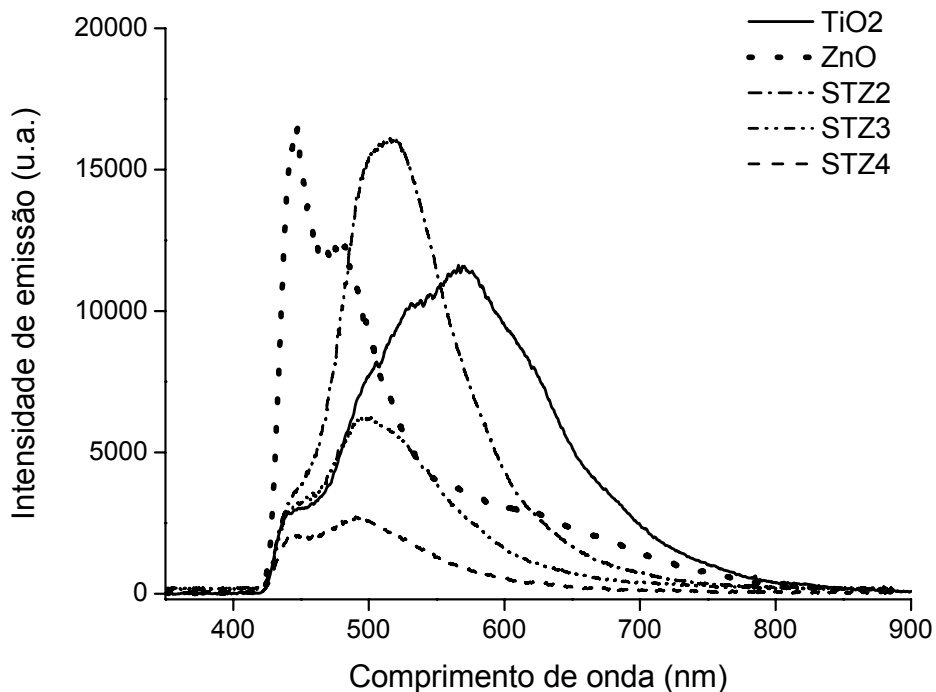
Figura 21 – Espectros de emissão de FL para os materiais ST e TiO_2 (P- 25).



As maiores intensidades de fotoluminescência para os materiais STZ2 e STZ3 pode ser devido à perda do centro de inversão da estrutura Zn_2TiO_4 , que resulta em transições radiativas por regras de seleção de dipolo (VIOUX, 1997). Ou ainda, tendo-se em vista que a maior concentração dos elementos Ti e Zn nos materiais resultou no surgimento de estruturas de Zn_2TiO_4 e que essa estrutura de

espinélio inverso (Zn_2TiO_4) é fotoinativa (MORADI et al., 2012), a intensidade de fotoluminescência do STZ4 é portanto menor. A maior concentração de Ti também colabora para a diminuição da intensidade de FL, quando é comparado o espectro do TiO_2 puro. A menor intensidade vista para o ST4 e STZ4 mostra então que estes materiais possuem propriedades diferentes dos seus óxidos puros, sendo superiores a eles em eficiência quântica, por apresentarem menor taxa de recombinação (LONG et al., 2006).

Figura 22 – Espectros de emissão de FL para os materiais STZ, TiO_2 (P-25) e ZnO.

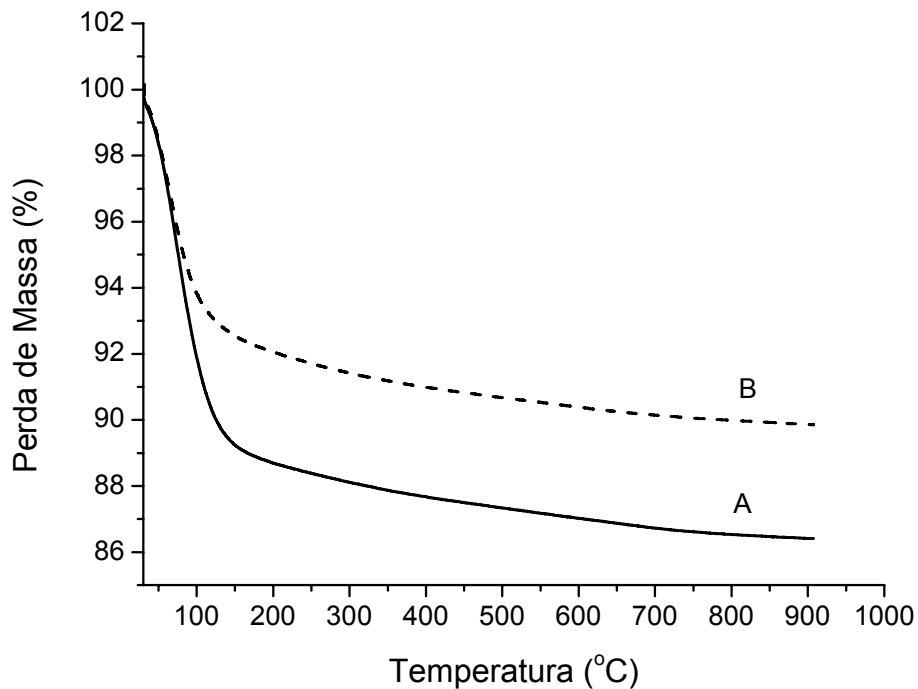


I.3.1.12 Termogravimetria (TG)

O perfil da curva de perda de massa dos materiais ST4 e STZ4 em função do aumento da temperatura são mostrados na Figura 23. Observou-se que as amostras sofreram perdas de massa próximas a $100^{\circ}C$, sendo aproximadamente 10% para o ST e 7% para o STZ, que pode ser relacionado à perda de água adsorvida na superfície das amostras. Em um segundo momento, após $200^{\circ}C$, houve uma perda constante de massa até $900^{\circ}C$, porém não muito brusca, que

pode estar relacionado à perda de água estrutural, provavelmente proveniente da condensação dos grupos -Si-OH e -Ti-OH presentes no material (ALFAYA, 2000) resultando em uma contração da estrutura.

Figura 23 - Curva de TG dos materiais ST4 (A) e STZ4 (B).

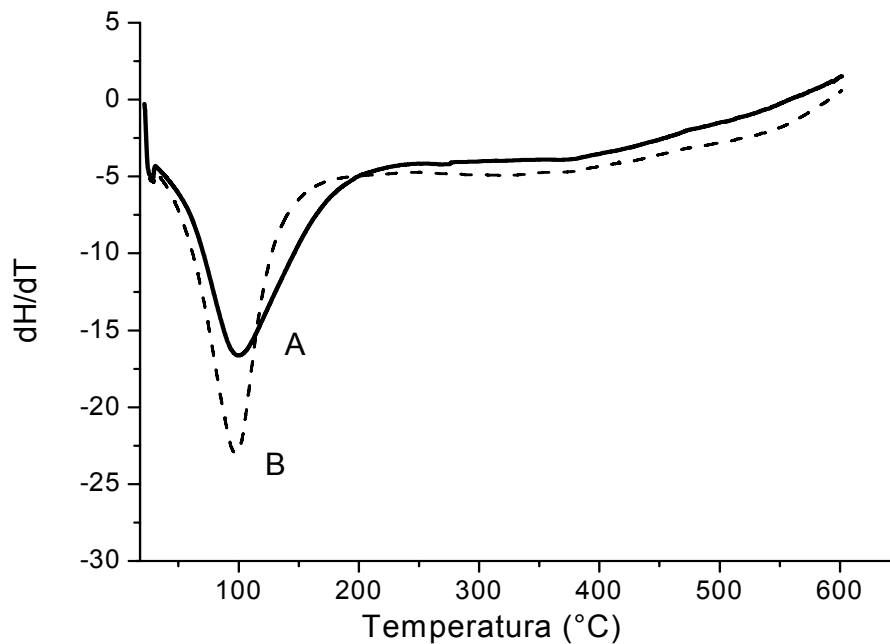


I.3.1.13 Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)

A Figura 24 mostra as curvas de CED obtidas para um aquecimento até 600 °C. Ocorre apenas um evento endotérmico ao redor de 100° C para ST e STZ, proveniente da remoção da água adsorvida na superfície do material e após 550 e 600 °C houve uma mudança de comportamento, indicando um evento do tipo exotérmico, provavelmente devido à mudança estrutural após perda de água estrutural na matriz (BEYDOUN; AMAL, 2002).

Do perfil das curvas de CED não se observa variações relacionadas à mudança de fases com o aumento da temperatura, indicando a alta estabilidade dos materiais.

Figura 24 – Curvas de CED dos materiais ST4 (A) e STZ4 (B).



I.4 CONCLUSÕES

- Os materiais $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST) e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ (STZ) foram sintetizados de forma simples e fácil pelo método sol-gel. Os produtos obtidos apresentam alta pureza, características estruturais de microporosidade, alta área superficial específica e os elementos formadores estão uniformemente dispersos por todo o material.
- Os materiais ST e STZ por difração de raios-X de pó convencional não apresentam fases cristalinas detectáveis, mesmo após tratamento térmico a 500 °C por 120 h. As fases cristalinas só aparecem no material quando o tratamento térmico é realizado por 8 h em temperaturas de 750 ou 1050 °C.

- Os materiais ST e STZ por análise de METAR apresentam domínios cristalinos na faixa entre 4 e 5 nm, sugerindo uma estrutura nanocristalina. As fases cristalinas identificadas nos domínios no material ST foram apenas a anatase (TiO_2). No material STZ foram identificadas nos domínios nanocristalinos as seguintes fases: anatase e rutilo (TiO_2), wurtzita (ZnO) e o espinélio invertido (Zn_2TiO_4). Pela análise de Raman-ERIS, além das fases cristalinas já mencionadas, foi também identificada na superfície do STZ4 a fase cristalina α -quartzo.
- A técnica da refletância difusa foi eficiente na determinação do “band gap” dos materiais, como também na estimativa do tamanho do nanocristalito, que pode ser comprovado por METAR.
- Os materiais mais concentrados em relação a Ti e Ti/Zn na matriz obtiveram menor energia de “band gap” óptico calculado pelos dados da reflectância difusa, confirmado pelas medidas de FL, que mostraram um “*blueshift*” nos centros de mínimos de transição conforme a diminuição desses elementos na matriz.
- O tratamento térmico de 500 °C por 120 h foi um importante parâmetro para o controle da morfologia dos materiais ST e STZ, pois foi suficiente para eliminar a parte orgânica residual da síntese e insuficiente para a cristalização do sistema.

I.5 REFERÊNCIAS

- 1- ALFAYA, A. A. S. **Preparação, caracterização e propriedades dos fosfatos de óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.**2000. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- 2- ALFAYA, A. A. S.; GUSHIKEM, Y.; CASTRO, S. C. Highly dispersed phosphate supported in a binary silica-titania matrix: Preparation and characterization. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 909-913, 1998.

- 3- ALIFANTI, M.; BAPS, B.; BLANGENOIS, N.; NAUD, J.; GRANGE, P.; DELMON, B. Characterization of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel preparation methods. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 395-403, 2003.
- 4- ARIN, J.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Single-step of ZnO/TiO₂ nanocomposites by microwave radiation and their photocatalytic activities. **Mater. Lett.**, v. 96, 2013.
- 5- BEHNAJADY, M. A.; ESKANDARLOO, H.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. **Desalination**, v. 278, p.10-17, 2011.
- 6- BERSANI, D. D.; LOTTIC, P. P.; DING, X. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals. **App. Phys. Lett.**, v. 72, p.73-75, 1998.
- 7- BEYDOUN, D.; AMAL, R. Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide-titanium dioxide photocatalyst. **Mater. Sci. Eng., B**, v. 94, p. 71-81, 2002.
- 8- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel process**. San Diego: Academic Press, 1990.
- 9- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.
- 10- BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **J. Chem. Phys.**, v. 80, n. 9, p. 4403-4409, 1984.
- 11- CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Prog. Solid State Chem.**, v. 32, p. 33-177, 2004.
- 12- CHUN, H.; YIZHOUNG, W.; HONGXIAO, T. Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes. **Appl. Catal., B**, v. 30, p. 277-285, 2001.
- 13- DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman effect in zinc oxide. **Phys. Rev.**, v. 142, n. 2, p. 570-574, 1966.
- 14- DEBECKER, D.; HULEA, V.; MUTIN, P. H. Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: A review. **Appl. Catal., A**, v. 451, p. 192-206, 2013.
- 15- ETCHEPARE, J.; MERIAN, M.; SMETANKINE, L. Vibrational normal modes of SiO₂. I. α and β quartz. **J. Chem. Phys.**, v. 60, n. 5, p. 1872-1876, 1974.

- 16- FARDINDOOST, S.; ZAD, A. I.; RAHIMI, F.; GHASEMPOUR, R. Pd doped WO_3 films prepared by sol-gel process for hydrogen sensing. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 854-860, 2010.
- 17- FERREIRA, S. F.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quim. Nova**, v. 32, p. 1860-1870, 2009.
- 18- FRADE, T.; GOMES, A.; PEREIRA, M. I. S. Fotodegradação do corante AO7 utilizando filmes de nanocompósitos de ZnO-TiO_2 . **Quim. Nova**, v. 35, n. 1, p. 30-34, 2012.
- 19- GIORDANO, C.; ANTONIETTI, M. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry. **Nano Today**, v. 2, p. 366-380, 2011.
- 20- GUMUS, D.; AKBAL, F. Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 216, p. 117-124, 2011.
- 21- HAGURA, N.; TAKEUCHI, T.; TAKAYAMA, S.; ISKANDAR, F.; OKUYAMA, K. Enhanced photoluminescence of ZnO-SiO_2 nanocomposite particles and the analyses of structure and composition. **J. Lumin.**, v. 131, p. 138-146, 2011.
- 22- JACOBSSON, T. J.; EDVINSSON, T. Absorption and Fluorescence Spectroscopy of Growing ZnO Quantum Dots: Size and Bandgap Correlation and Evidence of Mobile Trap States. **Inorg. Chem.**, v. 50, p. 9578-9586, 2011.
- 23- JIWEI, Z.; TAO, Y.; LIANGYING, Z.; XI, Y. The optical waveguiding properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite films prepared by the sol-gel process. **Ceram. Int.**, v. 25, p. 667-670, 1999.
- 24- JUNG, K. Y.; PARK, S. B. Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 127, p. 117-122, 1999.
- 25- KIM, Y. K.; KIM, E. Y.; WHANG, C. M.; KIM, Y. H.; LEE, W. I. Microstructure and photocatalytic property of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ under various process condition. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 33, p. 87-91, 2005.
- 26- LE RU, E.; ETCHEGOIN, P. **Principles of surface enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects**. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- 27- LI, G.; LIU, F.; ZHANG, Z. Enhanced photocatalytic activity of silica-embedded TiO_2 hollow microspheres prepared by one-pot approach. **J. Alloy Compd.**, v. 493, p. L1-L7, 2010.

- 28- LIAO, D. L.; BADOUR, C. A.; LIAO, B. Q. Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 194, p. 11-19, 2008.
- 29- LIU, Z.; DAVIS, R. J. Investigation of the structure of microporous Ti-Si mixed oxides by X-ray, UV Reflectance, FT-Raman, and FT-IR Spectroscopies. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 1253-1261, 1994.
- 30- LONG, M.; CAI, W.; CAI, J.; ZHOU, B.; CHAI, X.; WU, Y. Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 20211-20216, 2006.
- 31- MORADI, S.; ABEROOMAND-AZAR, P.; RAEIS-FARSHID, S.; ABEDINI-KHORRAMI, S.; GIVIANRAD, M. H. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite. **J. Saudi Chem. Soc.**, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2012.08.002>
- 32- MORIGAKI, Kazuo. **Physics of amorphous semiconductors**. Singapore: World Scientific, 1999.
- 33- MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quim. Nova**, v. 32, p. 2181-2190, 2009.
- 34- MUNRO, C.; SMITH, W. E.; GARNER, M.; CLARKSON, J.; WHITE, P. C. Characterization of the surface of a citrate-reduced colloid optimized for use as a substrate for surface-enhanced resonance Raman scattering. **Langmuir**, v. 11, p. 3712-3720, 1995.
- 35- NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.
- 36- NOGUEIRA, R.F. P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Quim. Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.
- 37- OKADA, H.; IDA, J.; YOSHIKAWA, T.; MATSUYAMA, T.; YAMAMOTO, H. Use of the sol-gel method for titania coating and the effect of support silica particle size. **Adv. Powder Technol.**, v. 19, p. 39-48, 2008.

- 38- QOURZAL, S.; BARKA, N.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; NOUNAH, A.; IHLAL, A.; AIT-ICHOU, Y. Sol-gel synthesis of TiO₂-SiO₂ photocatalyst for β-naphthol photodegradation. **Mater. Sci. Eng. C**, v. 29, p. 1616-1620, 2009.
- 39- RAMIREZ, A. M.; DEMEESTERE, K.; BELIE, N.; MÄNTYLÄ, T.; LEVÄNEN, E. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential. **Build. Environ.**, v. 45, p. 832-838, 2010.
- 40- SAKULKHAEMARUETHAI, S.; SREETHAWONG, T. Synthesis of mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals by a modified urea-aided sol-gel process and their outstanding photocatalytic H₂ production activity. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 36, p. 6553-6559, 2011.
- 41- SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M.; CORIO, P.; HABER, F. E.; LOUARN, G. Preparação e caracterização de substratos SERS ativos: um estudo da adsorção do cristal violeta sobre nanopartículas de prata. **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 194-199, 2006.
- 42- SARAVANAN, R.; KARTHIKEYAN, S.; GUPTA, V. K.; SEKARAN, G.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. **Mater. Sci. Eng., C**, v. 33, p. 91-98, 2013.
- 43- SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Quim. Nova**, v. 33, p. 85-89, 2010.
- 44- STRAUSS, M.; MARONEZE, C. M.; SILVA, J. M. S.; SIGOLI, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MAZALI, I. O. Annealing temperature effects on sol-gel nanostructured mesoporous TiO₂/SiO₂ and its photocatalytic activity. **Mater. Chem. Phys.**, v. 126, p. 188-194, 2011.
- 45- SWAMY, V. Size-dependent modifications of the first-order Raman spectra of nanostructured rutile TiO₂. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 195414, 2008.
- 46- TANAKA, S.; MIZUKAMI, F.; NIWA, S.; TOBA, M.; MAEDA, K.; SHIMADA, H.; KUNIMORI, K. Preparation of highly dispersed sílica-supported palladium catalysts by a complexing agente-assisted sol-gel method and their characteristics. **Appl. Catal., A**, v. 229, p. 165-174, 2002.

- 47- VALASKI, R.; YAMAMOTO, N. A. D.; CANESTRARO, C. D.; MICARONI, L.; MELLO, R. M. Q.; QUIRINO, W. G.; LEGANI, C.; ACHETE, C. A.; ROMAN, L. S.; CREMONA, M. Polythiophene thin films electrochemically deposited on sol-gel based TiO_2 for photovoltaic applications. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 1511-1515, 2010.
- 48- VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. **J. Chem. Phys.**, v. 15, n. 4, 1947, 174-180.
- 49- VIOUX, A. Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 2292-2299, 1997.
- 50- VISHWAS, M.; RAO, K. N.; GOWDA, K. V. A.; CHAKRADHAR, R. P. S. Optical, electrical and dielectric properties of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films prepared by a cost effective sol-gel process. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 83, p. 614-617, 2011.
- 51- WANG, L.; ZHANG, J.; WANG, A. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. **Colloids Surf., A**, v. 322, p. 47-53, 2008.
- 52- WANG, S.; ZHU, Z. H.; COOMES, A.; HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 284, p. 440-446, 2005.
- 53- WANG, Y.; HERRON, N. Nanometer-Sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. **J. Phys. Chem**, v. 95, p. 525-532, 1991.
- 54- WANG, Z.; SAXENA, S. K.; ZHA, C. S. *In situ* X-ray diffraction and Raman spectroscopy of pressure-induced phase transformation in spinel Zn_2TiO_4 . **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 024103, 2002.
- 55- WREN, A. W.; LAFFIR, F. R.; KIDARI, A.; TOWLER, M. R. The structural role of titanium in Ca-Sr-Zn-Si/Ti glasses for medical applications. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 357, p. 1021-1026, 2011.
- 56- XU, J.; THOMPSON, S.; O'KEEFE, EOIN, PERRY, C. C. Iron oxide-silica nanocomposites via sol-gel processing. **Mater. Lett.**, v. 58, p. 1696-1700, 2004.
- 57- YIN, B.; WANG, J.; WEI, X.; LONG, D-H.; QIAO, W-M.; LING, L-C. Preparation of TiO_2 /mesoporous carbon composites and their photocatalytic performance for methyl orange degradation. **New Carbons Mater.**, v. 28, n. 1, p. 47-54, 2013.

- 58- YOU, Y.; ZHANG, S.; WAN, L.; XU, D. Preparation of continuous TiO₂ fibers by sol-gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde. **Appl. Surf. Sci.**, v. 258, p. 3469-3474, 2012.
- 59- YUAN, Q.; LI, N.; JINCHUN, T.; LI, X.; WANG, R.; ZHANG, T.; SHAO, C. Preparation and humidity sensitive property of mesoporous ZnO-SiO₂ composite. **Sens. Actuators, B**, v. 149, p. 413-419, 2010.
- 60- ZHANG, H.; QIAO, Y.; ZHANG, X.; FANG, S. Structural and thermal study of highly porous nanocomposite SiO₂-based aerogels. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 356, p. 879-883, 2010.
- 61- ZHANG, W. F.; HE, Y. L.; ZHANG, M. S.; YIN, Z.; CHEN, Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 33, p. 912-916, 2000.
- 62- ZHANG, Z.; YUAN, Y.; FANG, Y.; LIANG, L.; DING, H.; JIN, L. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand. **Talanta**, v. 73, n. 3, p. 523-528, 2007.
- 63- ZHANG, Z.; ZHANG, P.; GUO, L.; GUO, T.; YANG, J. Effect of TiO₂-SiO₂ sol-gel coating on the cpTi-porcelain bond strength. **Mater. Lett.**, 65, p. 1082-1085, 2011.

CAPÍTULO II

PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DOS NANOCOMPÓSITOS $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ E $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

II.1 INTRODUÇÃO

Mundialmente, o mercado do setor têxtil é um dos mais promissores e dinâmicos, no qual é estimado um consumo de fibras igual a 11,6 kg/habitante em 2010, um total de 80 milhões de toneladas de fibras, sendo 62 % de fibras sintéticas e 38 % de fibras naturais. Nos últimos tempos, o continente asiático vem monopolizando a produção total mundial de manufaturas têxteis (73 %), com a China em primeiro lugar (50,7 %), seguida pela Índia (7,6 %) e Estados Unidos (5,3 %). O Brasil ocupou o quinto lugar (3,0 %) com produção de 2.249 mil toneladas de fibras tingidas (fonte IEMI – ano base 2010; ABIT, 2013).

No Brasil, a indústria têxtil é uma das principais atividades industriais do país. Dados de 2012 mostram que o setor é responsável pelo emprego de mais de um milhão e seiscentas e quarenta mil pessoas, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação brasileira. O faturamento do setor têxtil e do setor de confecção chegou a US\$ 56,7 bilhões, representando 5,5 % do PIB industrial. Em termos de exportação, o país exporta principalmente para a Argentina, Estados Unidos, Paraguai, Uruguai e Venezuela (ABIT, 2013; TEXBRASIL).

O processo de tintura (tingimento) dos tecidos exerce uma forte influência na economia brasileira. O processo de tingimento possui um papel muito importante no setor de vendas da indústria têxtil, pois é através dela que o tecido ganha cores e chama a atenção dos consumidores. Além disso, a qualidade do tingimento é decisiva na compra do produto final, no qual características como grau de fixação, resistência à luz e as diversas lavagens dos tecidos e em que grau a transpiração do corpo e a temperatura corpórea, com o uso prolongado são percebidos, são levados em conta pelo consumidor final. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Sendo assim, no processo de tingimento, três etapas são destacadas: a montagem, a fixação e o tratamento final. Na etapa de fixação, o corante pode ser fixado ao tecido por meio de reações químicas, por simples precipitação do corante ou de derivados gerados *“in situ”*. Dentre as reações químicas, pode ocorrer a fixação da molécula do corante através de quatro tipos de interações com a fibra: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, ligações covalentes e interações intermoleculares do tipo Van der Waals (GUARATINI; ZANONI, 2000). Já no tratamento final, ocorre um processo de lavagem dos tecidos em banhos para

a retirada do corante excedente original ou do corante hidrolisado que não se fixou à fibra têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Com relação à molécula do corante têxtil, ela é constituída por duas partes: o grupo cromóforo e o grupo responsável pela fixação da molécula na fibra do tecido, que são definidas a seguir.

- **“Grupo cromóforo”**: é a parte da molécula responsável pela coloração da fibra (tonalidade final). Existem vários grupos cromóforos, porém o mais empregado na indústria têxtil é da família dos azocorantes. Os azocorantes são caracterizados pela presença de um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos.

- **Grupo que fixa o corante sobre a fibra**: esta parte da molécula apresenta grupos funcionais que são os responsáveis pela interação com os grupos funcionais das fibras de forma a promover ligações e ou interações, capazes de fixar a molécula do corante sobre a fibra desejada.

Os corantes podem ser classificados de acordo com o grupo cromóforo ou com o grupo de fixação à fibra. De acordo com o grupo de fixação, eles podem ser do tipo ácido (aniônico), direto, básico (catiônico), de enxofre, dispersivo, mordente, a cuba e reativo, sendo os reativos os mais utilizados mundialmente por serem capazes de formar ligações covalentes com a fibra e assim, são úteis no tingimento de fibras celulósicas, apresentando boas características de tingimento, solidez e estabilidade química (JESUS et al., 2011; KUNZ et al., 2002).

Os corantes catiônicos ou básicos foram inicialmente usados no tingimento de papel, algodão, seda e couro devido sua característica brilhante e cor intensa. Com o desenvolvimento das fibras sintéticas, sua aplicação no tingimento de tecidos aumentou significativamente, sendo utilizados não somente em acetatos de celulose, mas também na coloração de poliacrilonitrila, poliéster ácido-modificados, fibras de poliamida, acrílico, nylon e madeira (GÖZMEN; TURABIK; HESENOV, 2009; HUNGER, 2003). Os corantes básicos possuem uma carga positiva na sua molécula, e o contraíon é geralmente um ânion inorgânico de baixa massa molecular. A carga positiva pode estar localizada ou deslocalizada na molécula e normalmente o átomo que detém a carga é o nitrogênio, porém em

alguns casos pode ocorrer em átomos oxigênio, enxofre ou fósforo (HUNGER, 2003).

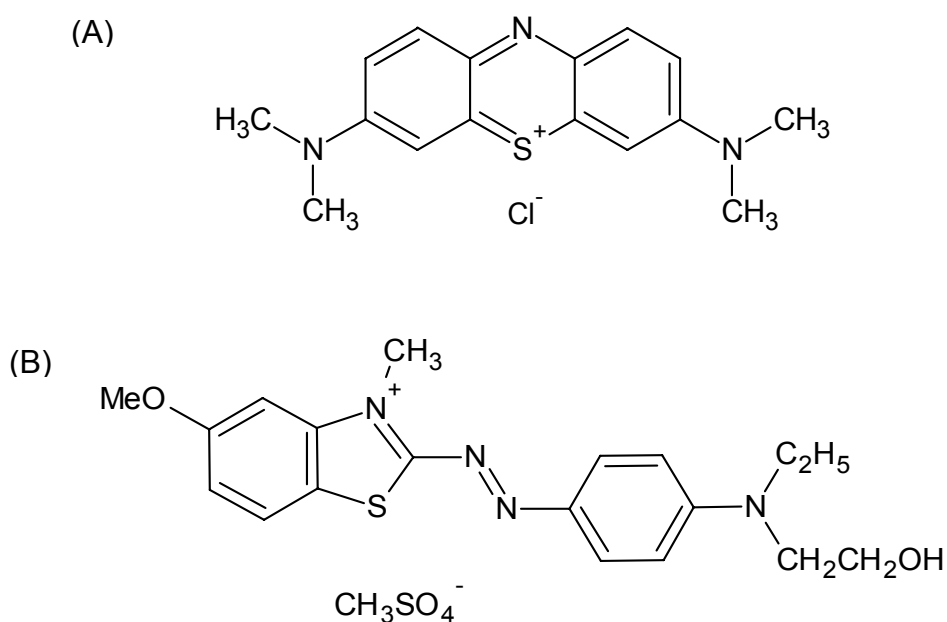
O azul de metileno (Basic Blue 9 - Cloreto de 3,7-Bis (dimetilamino) fenotiazin-5-ium), o amarelo ouro GL (Basic Yellow 28 - Metil sulfato de 3H-Indolium, 2[[[(4-metoxifenil) metilhidrazono] metil]-1,3,3-trimetil] e o azul royal GRL (Basic Blue 41 - metil sulfato de Benzotiazol, 2-[[4-[etil(2-hidroxi-etil)-amino]fenil]azo]-6-metoxi-3-metil] são corantes catiônicos, muito utilizados na indústria têxtil (LOOKCHEM, 2014). O azul de metileno (Figura 1A) é largamente usado na estamparia de tecidos de chita e algodão, tingimento do couro e do papel (WANG et al., 2008); possui fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ e massa molar igual a $373,9 \text{ g L}^{-1}$ (RODRÍGUEZ et al., 2009).

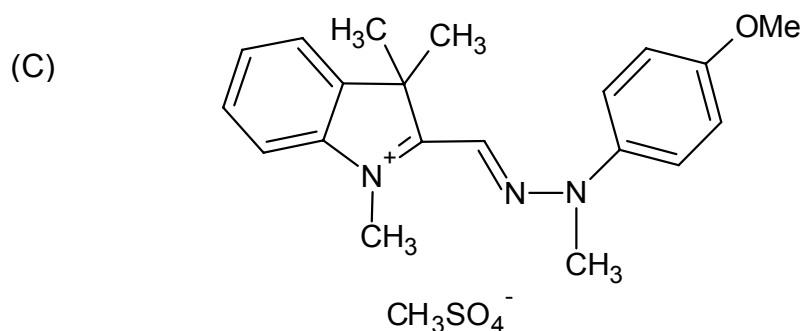
O amarelo ouro (Figura 1B) é utilizado principalmente no tingimento do algodão e poliacrilonitrila (MIJIN et al., 2012); possui fórmula molecular $C_{20}H_{24}N_3OCH_3O_4S$ e massa molar igual a $433,6 \text{ g mol L}^{-1}$ (HUNGER, 2003).

O azul royal GRL (Figura 1C) é um corante monoazo utilizado em fibras têxteis sintéticas e naturais (HU et al., 2003; JIANG et al, 2008); possui fórmula molecular $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$ e massa molar igual a $482,6 \text{ g mol L}^{-1}$.

A estrutura dos corantes têxteis azul de metileno, azul royal GRL e amarelo ouro GL são mostrados na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura dos corantes azul de metileno (A), azul royal GRL (B) e amarelo ouro GL (C).



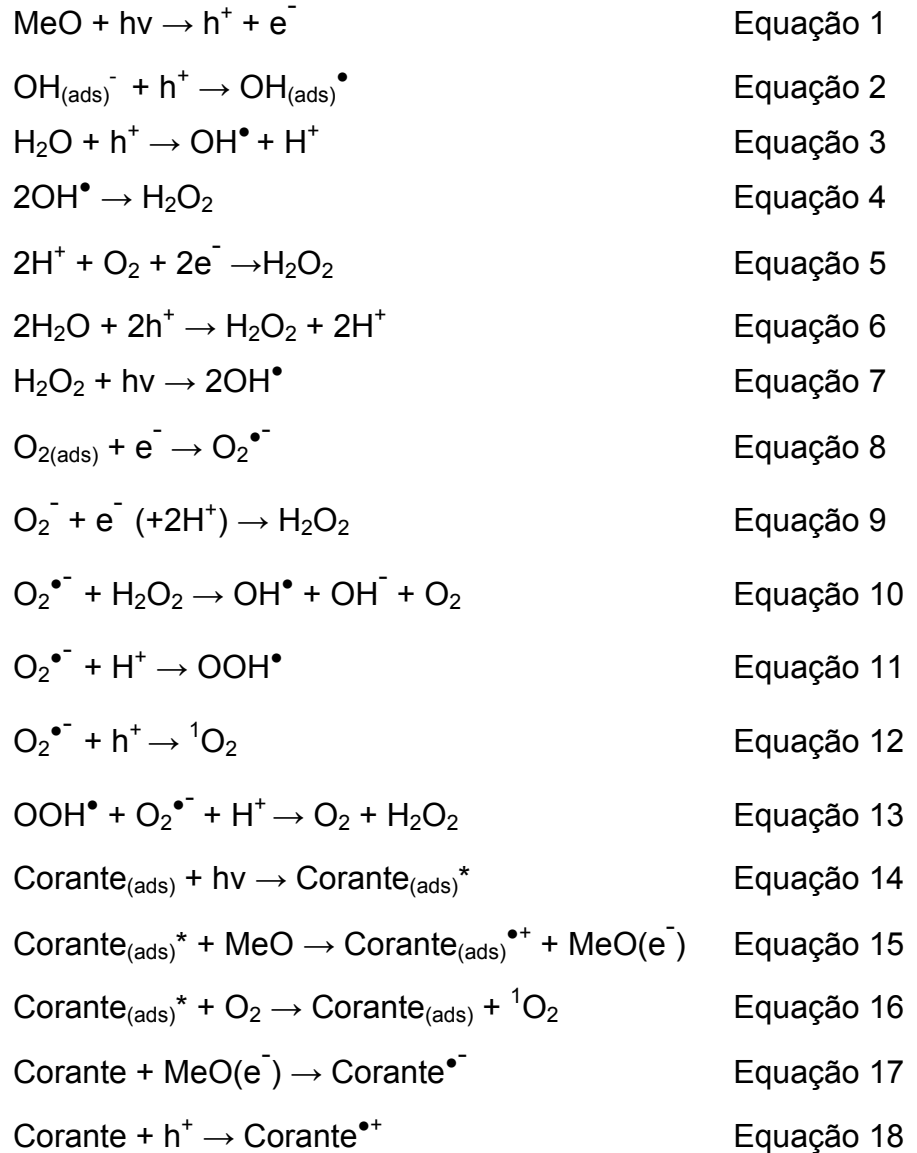


Estima-se que existem mais de 100,000 tipos de corantes comercializáveis no mundo, com produção industrial acima de 7×10^5 toneladas de corantes por ano (KAMBOH et al., 2011) e estima-se que, 10 -15% deste total são descartados em efluentes, resultando em resíduos altamente poluidores e visualmente agressivos devido a alta coloração e alta resistência a luz e a degradação natural (CUIPING et al., 2012; ZERMANE et al., 2013).

Em uma pesquisa realizada pela ETDA (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry), cerca de 4000 corantes foram testados e mais de 90% apresentaram valores de LD_{50} que os classificam como nocivos à saúde humana, sendo que as taxas mais elevadas de toxicidade foram encontradas para corantes básicos e diazo diretos ou com a função azo-aromático como cromóforo (HAMEED; DIN; AHMAD, 2007; WANG et al., 2008). A classe de corantes com função azo-aromático, citado anteriormente, são os corantes fortemente comerciáveis no mercado (GÜMÜS; AKBAL, 2011; VINU; AKKI; MADRAS, 2010), e quando ocorre sua biotransformação (processos de oxidação, hidrólise, conjugação e redução), origina intermediários orgânicos com alta potencialidade carcinogênica, como os derivados de aminas aromáticas (KAMBOH et al., 2011; MIJIN et al., 2012). Assim, processos tecnológicos para a purificação ou minimização da carga poluente em águas naturais estão em constante estudo (BRITTO; RANGEL, 2008).

Os processos oxidativos avançados, como por exemplo, o uso do ozônio, a fotocatalise heterogênea e o sistema Fenton estão sendo investigados para acelerar a degradação destes compostos (LAMSAL; WALSH; GAGNON, 2011; SOUTSAS et al., 2010).

No processo fotocatalítico, são empregados vários materiais e as reações químicas geram espécies reativas durante o processo de fotodegradação do corante. Essas reações estão esquematizadas a seguir (Equações 1 a 18) (GUO et al., 2011).



O subscrito (ads) indica a espécie adsorvida na superfície e MeO indica um óxido metálico. A degradação é resultante da transferência direta de carga envolvendo portadores de carga foto-gerados ou das várias espécies de oxigênio reativas como os radicais hidroxila OH^\bullet , íons superóxidos $\text{O}_2^{\bullet-}$ e oxigênios singletos ${}^1\text{O}_2$ (GUO et al., 2011).

Porém, existem algumas desvantagens quanto a esses tratamentos, pois os intermediários formados durante a oxidação química tendem a ser mais resistentes para a degradação completa, necessitando assim de maior consumo de reagentes oxidantes, de lâmpadas UV e de energia elétrica tornando o processo oneroso e inadequado para a aplicação industrial (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Considerando que próximo à superfície da terra o sol produz aproximadamente 0,2 a 0,3 mol de fótons $\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$, na faixa de 300 a 400 nm com um fluxo UV típico de 20 a 30 W m^{-2} , esta energia seria suficiente para possibilitar o desenvolvimento de tratamentos fotocatalíticos de efluentes em larga escala, mais econômico e de fácil aplicação (AHMED et al., 2011). Logo, diversos trabalhos científicos envolvendo a luz solar como fonte de irradiação na excitação de fotocatalisadores estão reportados na literatura (JIANG et al., 2008; PELAEZ et al., 2012; SUBASH et al., 2013; SUN et al., 2013).

Neste capítulo apresentamos estudos das propriedades fotocatalíticas dos materiais ST e STZ para a degradação de corantes têxteis em solução aquosa utilizando como fonte de energia apenas a luz solar natural, sem o uso de oxidantes.

II.2 PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a água utilizada foi de qualidade Milli-Q_{plus}. Os corantes utilizados foram o azul de metileno (Basic Blue 9, CAS -12270-13-2, Synth), o amarelo ouro GL (Basic Yellow 28, CAS - 54060-92-3) (MIJIN et al., 2012) e azul royal GRL (Basic Blue 41, CAS - 12270-13-2) (HU et al., 2003) estes dois últimos cedidos gentilmente pela Indústria Marisol S.A. de Florianópolis em Santa Catarina.

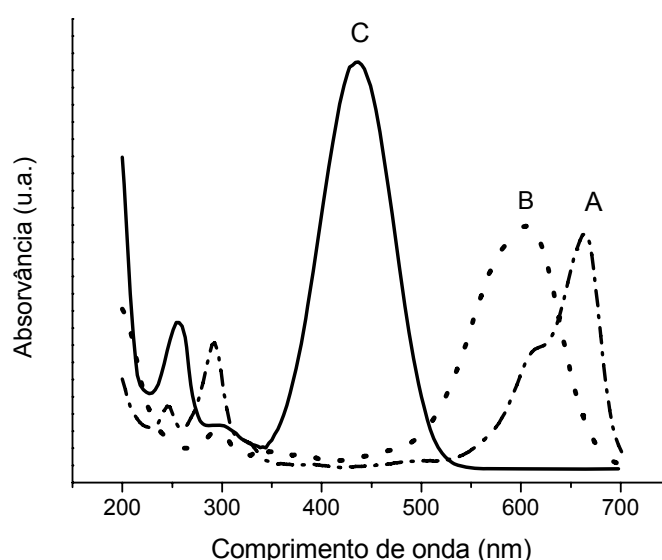
II.2.2 Estudos de fotodegradação

II.2.2.1 Estudos preliminares

Inicialmente, foram preparadas soluções dos corantes em diversas concentrações para determinar a concentração ótima para acompanhar o processo de fotodegradação pelo monitoramento das bandas no espectro UV-Vis. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Thermo-Scientific Genesys II e cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho ótico

A Figura 2 mostra os espectros dos corantes azul de metileno (Curva A), azul royal GRL (Curva B) e amarelo ouro GL (Curva C) nas concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$, $2,0 \times 10^{-5}$ e $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Os comprimentos de onda escolhidos para o acompanhamento da fotodegradação neste trabalho foram 664 nm para o azul de metileno (AM), 609 nm para o azul royal GRL (AR) e 430 nm para o amarelo ouro GL (AO).

Figura 2 –Espectros na região do UV-Vis das soluções dos corantes azul de metileno (curva A), azul royal GRL (curva B) e amarelo ouro GL (curva C).



Um estudo de estabilidade do corante em solução com relação a variação do valor do pH da solução foi realizado. A faixa de variação do pH da

solução empregada foi de 2,0 a 8,5. As concentrações de corantes utilizadas foram $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o azul de metileno, $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o azul royal GRL e $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o amarelo ouro GL. Os espectros são mostrados no Apêndice E.

A avaliação da fotossensibilidade dos corantes foi realizada, no qual 15,0 mL da solução dos respectivos corantes foram colocados em metades de placas de Petri e expostas à luz solar por 72 h. Após este tempo de irradiação solar não foi constatado alterações nos espectros de UV-Vis e nem a diminuição da concentração inicial da solução de corante, comprovando a estabilidade destes corantes à luz solar natural.

Para avaliação da influência da sílica na degradação dos corantes, o seguinte procedimento foi realizado: em metade de placas de Petri foram adicionados 0,1 g de sílica gel, para cromatografia em coluna, com área de $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em seguida foram adicionados 15,0 mL de cada solução de corante, nas concentrações padrões, separadamente e o conjunto foi deixado ao sol por 72 h. Após este tempo de irradiação solar não foi constatado alterações nos espectros das soluções de corante e nem a diminuição da concentração do corante inicial da solução do corante.

Para efeito de análise todos os dados apresentados neste estudo, é a média de três determinações diferentes e o erro médio relativo das análises de fotodegradação nunca foi superior a 2,2 %.

II.2.2.2 Teste de Adsorção

Um teste de adsorção foi realizado com os materiais ST4 e STZ4 para se avaliar a quantidade adsorvida dos corantes. Em uma placa de Petri de 15 cm de diâmetro foi colocado 0,1 g do material e 15,0 mL da solução do corante. A placa foi deixada no escuro durante 30 minutos e uma alíquota foi retirada para análise em espectrofotômetro UV-Vis.

II.2.2.3 Procedimento de fotodegradação

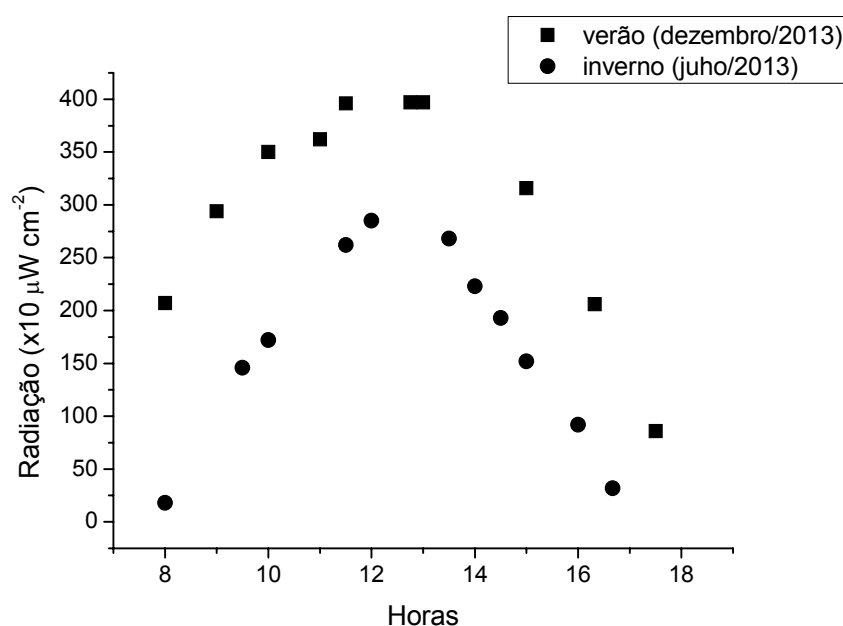
Nos estudos de fotodegradação, utilizou-se como fonte de energia a luz solar natural nas proximidades do Departamento de Química da Universidade

Estadual de Londrina (coordenadas – S: 23° 19' 36,7"/ W: 51° 12' 05,5"), a temperatura ambiente, no período de agosto de 2012 a novembro de 2013, entre 9 às 15 horas ($2500-4000 \mu\text{W cm}^{-2}$ para $\lambda=290-390 \text{ nm}$) no qual havia maior irradiação UV.

A Figura 3 resume a intensidade da luz UV em função do tempo em dias típicos de verão e de inverno no Campus Universitário, próximo ao Departamento de Química na ausência de nuvens, monitoradas por um medidor de luz ultravioleta MRU-201 Instrutherm. É observado que em dias de verão a intensidade de radiação UV que atinge a superfície terrestre é praticamente o dobro da intensidade em dias de inverno.

O procedimento escolhido para o estudo da fotodegradação foi o seguinte: em uma metade de placa de Petri de 15 cm de diâmetro foi colocado 0,1 g do material fotocatalisador e 15,0 mL da solução de corante. A placa foi colocada em uma bandeja forrada com papel alumínio e esta foi deixada exposta à luz solar natural. Alíquotas foram retiradas em intervalos pré-determinados, com auxílio de uma seringa e foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo-Scientific Genesys II em cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho ótico. Os experimentos foram realizados em triplicata, com erro relativo menor que 2,2 %.

Figura 3 – Intensidade da luz UV em dias de verão e de inverno no local onde os experimentos foram realizados.



II.2.2.3.1 Estudos de tempo de exposição solar natural

O tempo necessário de irradiação solar natural para a total degradação dos corantes foi determinado pelo monitoramento UV-Vis das alíquotas retiradas de 30 em 30 minutos até o total desaparecimento das bandas. As concentrações utilizadas foram de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o azul de metileno (AM), $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o azul royal GRL (AR) e $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o amarelo ouro GL (AO) no pH natural dos corantes em solução (pH=5,6).

II.2.2.3.2 Estudos da influência da variação do pH da solução

Para se determinar a influência da variação do pH das soluções dos corantes no processo de fotodegradação foi utilizado o procedimento de irradiação descrito anteriormente. Para o material ST4 os tempos utilizados de irradiação solar foram de 90 minutos para AM, de 180 minutos para AR e AO, Já para o material STZ4 foram utilizados os seguintes tempos: 30 minutos para AM, 150 minutos para AO e 180 minutos para AR. Os valores de pH ajustados com HCl e NaOH das soluções para o estudo estavam na faixa de 2,0 a 8,5.

II.2.2.3.3 Estudos da variação da concentração do corante

Os estudos da variação da concentração inicial dos corantes foram realizados fixando o tempo de irradiação solar. Sendo de 90 minutos para as soluções de AM e de 180 minutos para as soluções de AO e AR para o material ST4. Para o estudo com o material STZ4 foram utilizados os tempos de 30 minutos para as soluções de AM, de 150 minutos para as soluções de AO e de 180 minutos para as soluções de AR. As concentrações das soluções dos corantes variaram de $1,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para AM, de $2,0 \times 10^{-5}$ a $5,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para AR e de $4,0 \times 10^{-5}$ a $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para AO no pH natural dos corantes em solução (pH=5,6).

II.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.3.1 Estudos de fotodegradação

Foi realizado um teste preliminar com todos os materiais sintetizados com o objetivo de selecionar para os estudos de fotodegradação apenas os materiais mais eficientes. Para tanto um estudo de irradiação solar natural foi realizado da seguinte forma: em uma metade de placa de Petri foi colocado 0,1 g de cada material e 15,0 mL de solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de azul de metileno. Todas as placas foram irradiadas pela luz solar natural pelo mesmo tempo (30 minutos). Um teste de comparação utilizando TiO_2 comercial (Degussa P-25) também foi realizado nestas mesmas condições. Ao final deste tempo foram retiradas alíquotas do sobrenadante para análise em UV-Vis. Os dados obtidos na Tabela 1 mostram o percentual de desaparecimento das bandas de 664 e 293 nm do corante azul de metileno e a equação utilizada para medir a porcentagem de remoção da cor dos corantes (FRADE et al., 2012) é mostrado abaixo.

$$\text{Porcentagem de remoção} = (\text{Abs}_0 - \text{Abs} / \text{Abs}_0) \times 100 \quad \text{Equação 19}$$

Onde Abs_0 é a absorção inicial do corante em solução e Abs a absorção do corante após determinado tempo de exposição à luz solar.

Tabela 1 – Percentagem de degradação do azul de metileno após 30 minutos de irradiação solar natural com os materiais ST e STZ.

Fotocatalisador	ST2	ST3	ST4	STZ2	STZ3	STZ4	TiO_2
Remoção em 293 nm (%)	70,8	89,5	91,9	96,0	99,0	100,0	96,7
Remoção em 664 nm (%)	72,6	89,8	92,0	97,5	99,8	100,0	100,0

Pela observação dos resultados apresentados na Tabela 1, as matrizes ST4 e STZ4 apresentaram os melhores desempenhos na fotodegradação do corante azul de metileno. Assim, todos os experimentos de fotodegradação com luz solar natural foram efetuados com estes dois materiais. Os dados mostram

também que os materiais STZ são mais eficientes do que os materiais ST como fotocatalisadores com a luz solar natural, e que o STZ4 foi superior na degradação do corante quando comparado com TiO_2 comercial (Degussa-P25). Assim, o TiO_2 puro é eficiente na descoloração do corante, porém a degradação não é completa, restando ainda estruturas aromáticas típicas de absorção na faixa do UV.

II.3.1.1 Estudos do tempo de exposição solar natural

A Figura 4 ilustra a descoloração das soluções dos corantes na presença dos fotocatalisadores durante a exposição solar, na qual aparece incolor ao final de cada irradiação. O corante AM possui um aspecto de cor muito parecido com o AR, por isso não é representado.

Os estudos de tempo de exposição solar mostraram que para cada corante o tempo necessário para o desaparecimento das bandas do espectro na faixa do UV-Vis, utilizando o ST4 ou o STZ4 não foi superior a 3 horas. As Figuras 5 e 6 mostram o perfil da fotodegradação dos corantes em função do tempo de irradiação com a luz solar natural.

Figura 4 – Imagem das soluções do corante AR a $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e AO a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ antes (A e D), durante (B e E) e após a irradiação (C e F).

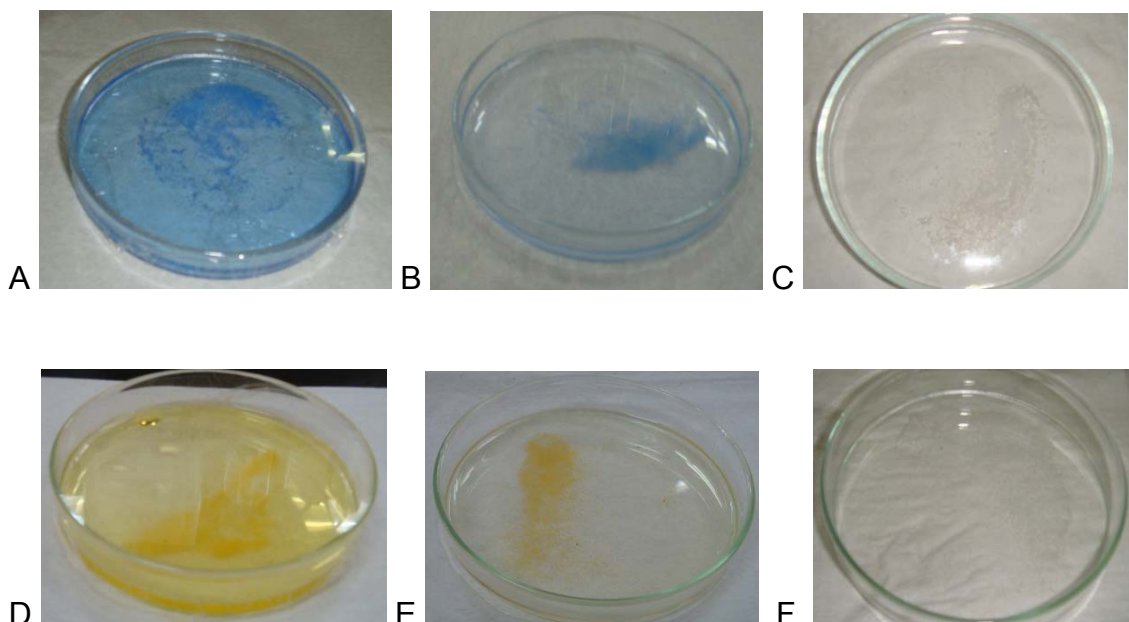


Figura 5 – Percentagem de remoção dos corantes AM (■), AO (▲) e AR (●) em solução em função do tempo de exposição solar com ST4.

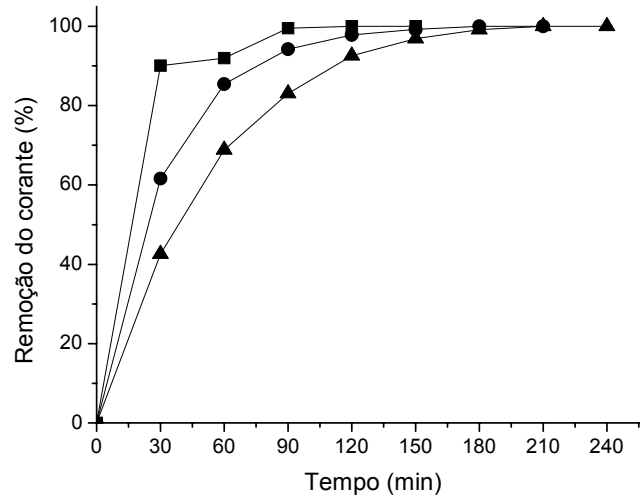
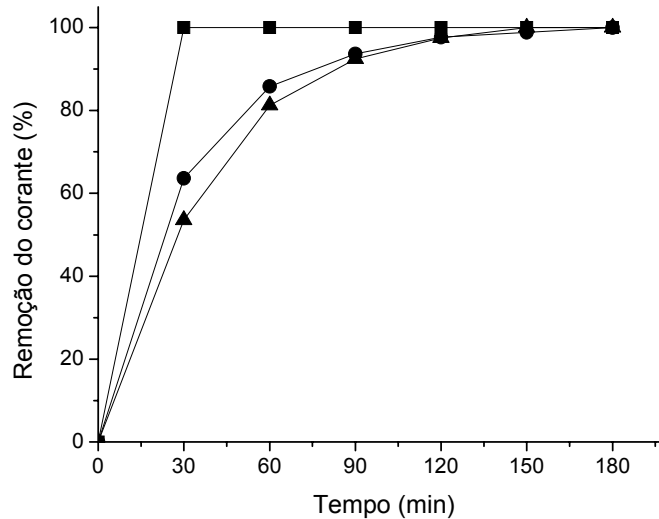


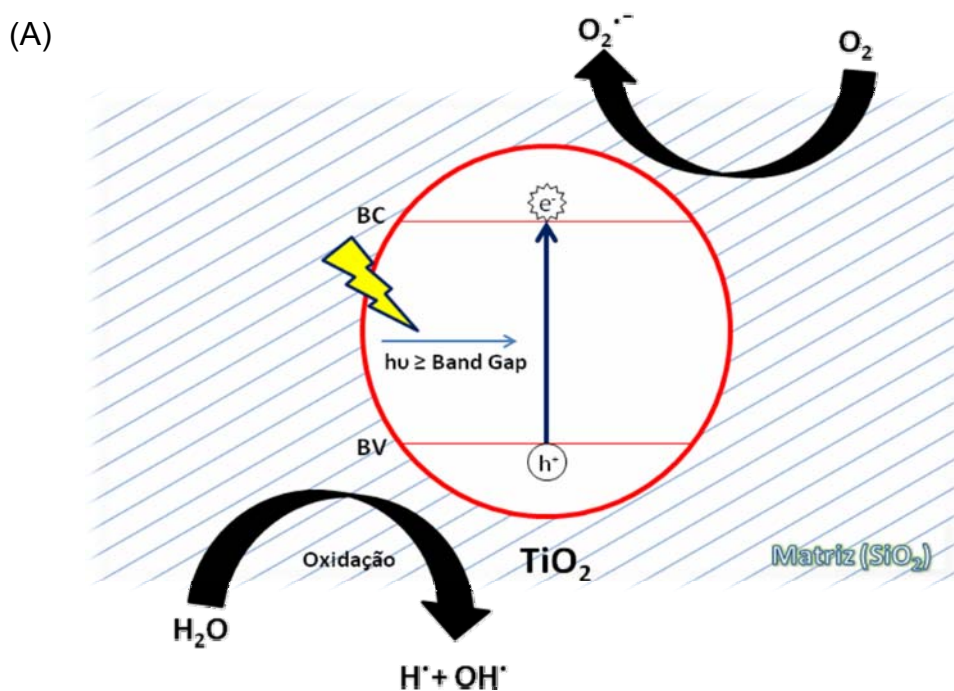
Figura 6 – Percentagem de remoção dos corantes AM (■), AO (▲) e AR (●) em solução em função do tempo de exposição solar com STZ4.



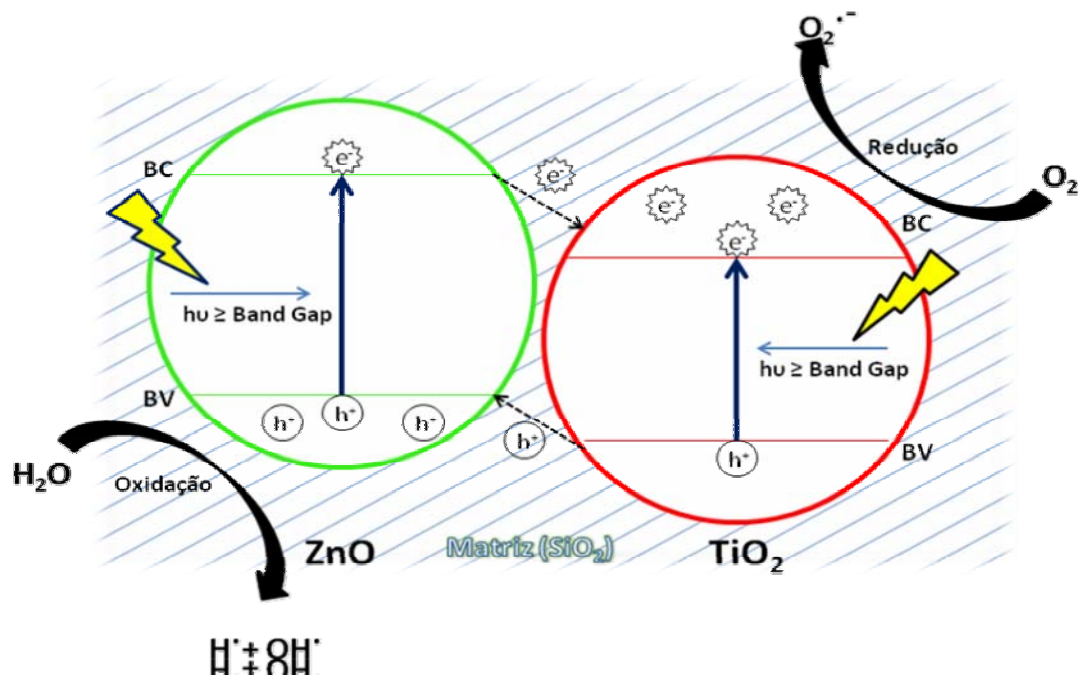
O comportamento mais rápido na degradação dos corantes pode ser evidenciado nos primeiros 30 minutos de exposição ao sol, onde se tem a melhor eficiência do STZ4 comparado ao ST4. Ocorre o total desaparecimento das bandas em 30, 180 e 150 minutos para os corantes AM, AR e AO respectivamente com o STZ4. As Figuras no Apêndice F mostram os espectros das soluções de corante em função do tempo de irradiação.

Parece que o melhor desempenho fotocatalítico do material STZ4 pode ser atribuído a menor energia de “*band gap*” obtida para este material devido a presença do ZnO, que induz um efeito sinérgico ou complementar na geração de radicais hidroxila, fato inexistente no ST4 Figura A (LIU et al., 2009; PELAEZ et al., 2012). Isto pode estar relacionado à transferência de elétrons e buracos que ocorre entre o TiO_2 e ZnO, que possuem diferentes níveis de energia correspondentes às suas bandas de valência e condução (LIAO; BADOOR; LIAO, 2008). Precisamente, pode haver um número de junções p-n contendo a matriz do nanomaterial, que no equilíbrio, forma um campo elétrico resultando em cargas negativas no lado ZnO (tipo-p) e cargas positivas no lado TiO_2 (tipo-n). Assim, os elétrons foto gerados na BC do ZnO difunde para a BV do TiO_2 , assim como os buracos foto gerados na BC do TiO_2 , migram para a BV do ZnO, como mostrado na Figura 7B. Este efeito aumentaria a separação de cargas, aumentando o tempo de vida dos portadores de carga e conseqüentemente a eficiência fotocatalítica (ARIN; THONGTEM; THONGTEM, 2013). No caso do material ST4, onde há apenas o TiO_2 como fotocatalisador, a separação de cargas não é tão proeminente, resultando portanto em menor fotodegradação.

Figura 7 – Esquema do mecanismo de fotocatalise nos materiais ST4 (A) e STZ4 (B).



(B)



Pelos elementos Si, Ti e Zn estarem dispostos uniformemente no material, a melhor eficiência do STZ4 pode também estar relacionada à matriz de sílica. Ela impede a formação de agregados, resultando em nanocristais com grande área superficial, alta dispersão e maior o número de centros fotoativos (MENG et al., 2008).

Além disso, o TiO_2 nas matrizes ST4 e STZ4 podem apresentar fases mistas de Ti-O-Si na interface do catalisador, que possuem sítios com alta acidez de Bronsted. Esta região de Ti-O-Si por estarem muito próximas dos sítios fotoativos do TiO_2 produtores de radicais hidroxila, ajudam a aumentar a ativação química das moléculas do corante, possibilitando sua degradação. Materiais contendo estas fases mostram-se mais efetivos na oxidação de compostos quanto comparados ao TiO_2 e SiO_2 isolados (ANDERSON; BARD, 1997).

Após a fotodegradação total observada pelo espectro limpo na região do UV-Vis, o sobrenadante foi analisado por COT, utilizando um aparelho TOC-V CPN da Shimadzu, pelo método da combustão catalítica a alta temperatura. O resultado em carbono foi negativo. Isto comprova que no tempo estimado para a fotodegradação total do corante pela técnica do UV-Vis a molécula realmente foi totalmente mineralizada pelo fotocatalisador.

II.3.1.2 Adsorção

A adsorção da molécula orgânica sobre a superfície do fotocatalisador é um dado muito importante, pois geralmente quanto maior for a afinidade da superfície do fotocatalisador com a molécula orgânica a ser degradada maior a eficiência do processo de fotodegradação (SUBASH et al., 2013). Os dados de adsorção são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Quantidade de corante adsorvido por grama de ST ou STZ utilizando as concentrações iniciais de $1,0 \times 10^{-5}$, $2,1 \times 10^{-5}$ e $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para AM, AR e AO respectivamente, tempo de contato de 30 minutos e ausência de luz.

Materiais	[AM] adsorvido (mmol/g)	[AR] adsorvido (mmol/g)	[AO] adsorvido (mmol/g)
ST4	0,057	0,133	0,108
STZ4	0,065	0,154	0,140

Foi observado que o catalisador com zinco em contato com a solução de corante, imediatamente tornou-se bastante colorido, indicando alta adsorção do corante na superfície do material, principalmente referente aos corantes AO e AR, como mostra a Tabela 2. Além disso, na solução em que o catalisador STZ4 é imerso, sua descoloração é rápida, porém a descoloração do material para a cor original é mais resistente quando comparada ao ST4. Portanto, a maior capacidade de adsorção do STZ4 deve colaborar com sua fotoatividade, pois aumenta a difusão dos poluentes adsorvidos para os sítios fotoativos, que interagem com as espécies oxidativas fotogeradas na superfície do catalisador, podendo ser mineralizados (MENG et al., 2008).

A combinação de materiais para atuar como adsorvente, como a sílica, com grande área superficial pode ser visto como uma boa estratégia para a fotocatalise, porque promove a pré-concentração dos compostos orgânicos perto dos sítios fotoativos. Por isso, alguns pesquisadores reportam uma inesperada melhor eficiência de fotodegradação para corantes diazo comparados aos monoazo, decorrente da maior capacidade de adsorção do material para estes corantes (ONG et al., 2013). Assim, a adsorção da molécula pode ser vista como uma etapa decisiva para o desempenho da fotocatalise.

Considera-se ainda que, em sistemas de sílica/titânio têm-se as ligações Si-O-Ti e Ti-O-Ti na matriz (LI; LIU; ZHANG, 2010) e que a presença de grupos ácidos na superfície possa interferir em sítios negativos quando em solução aquosa e conseqüentemente facilitar a atração das moléculas catiônicas do corante (CHUN; YIZHOUNG; HONGXIAO, 2001). Supõe-se então que a maior capacidade de adsorção para o STZ4 pode ser devido ao aumento de grupos ácidos na superfície do catalisador com a adição de zinco, no qual apresentariam também ligações tipo Si-O-Zn e Ti-O-Zn.

II.3.1.3 Estudos de variação da concentração

Os estudos de fotodegradação com variação da concentração dos corantes em solução são mostrados nas Figuras 8 e 9. Neste estudo a quantidade de fotocatalisador foi mantida constante (0,1 g) assim como o volume de solução empregada (15,0 mL). Variou-se a concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o AM, de $2,1 \times 10^{-5}$ a $5,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o AR e de $4,0 \times 10^{-5}$ a $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para o AO.

De acordo com os gráficos, quanto maior a concentração inicial do corante, maior a concentração final restante ou menor taxa de remoção, sendo que o catalisador STZ4 apresentou novamente maior taxa de fotodegradação para o corante AR e AO quando comparados aos valores apresentados pelo ST4.

Na Figura 8, o corante AM apresentou uma diminuição de eficiência fotocatalítica menos acentuada com o aumento da concentração inicial do corante, comparados aos outros corantes e ao sistema STZ. Porém, ainda assim, o sistema STZ é mais eficiente, pois as quantidades removidas de AM acontecem em apenas 30 minutos de irradiação contra 90 minutos utilizando ST4.

Figura 8 – Percentagem de remoção dos corantes em função do aumento da concentração inicial, com tempo fixo de 90 min para o AM (■) e 180 min de irradiação para AO (▲) e AR (●) e utilizando ST4.

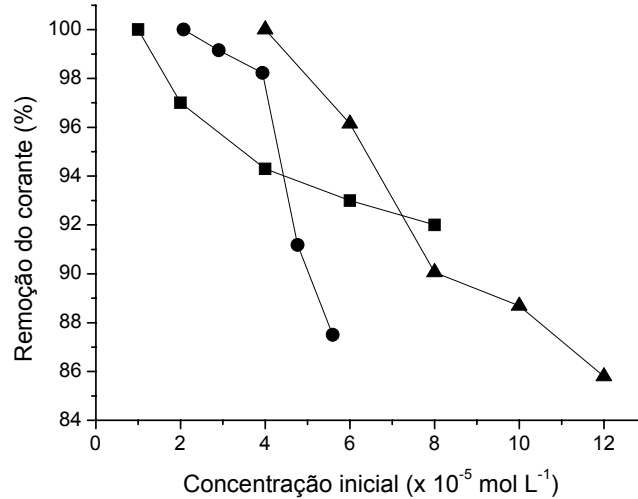
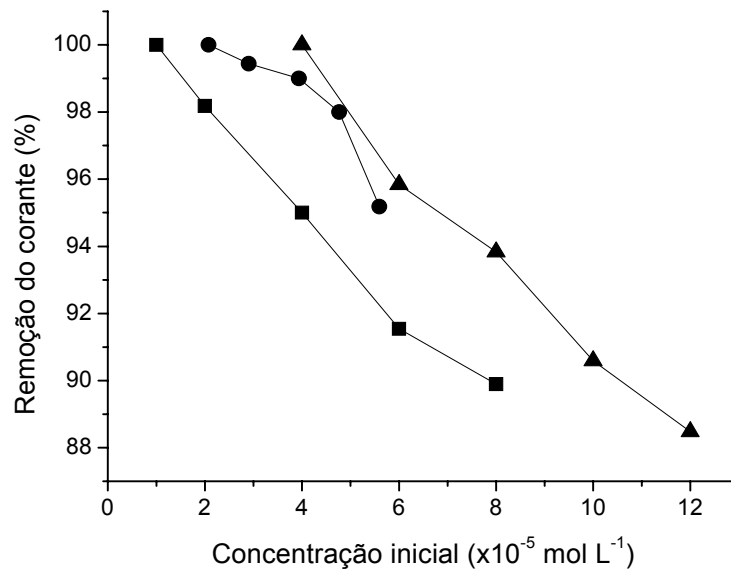


Figura 9 – Percentagem de remoção dos corantes em função do aumento da concentração inicial, com tempo fixo de 30 min para o AM (■), 150 min para o AO (▲) e 180 min de irradiação para AR (●) e utilizando STZ4.



Considerando que a superfície dos catalisadores possui características adsorventes, um aumento da concentração dos corantes em solução poderia diminuir a adsorção de espécies geradoras de radical hidroxila na superfície dos catalisadores, porque todos os sítios estariam ocupados por moléculas de

corante, diminuindo a eficiência fotocatalítica. Além disso, as moléculas de corante podem absorver mais radiação UV do que as partículas do catalisador, que funcionaria como uma espécie de barreira impedindo o alcance da luz até o catalisador e conseqüentemente uma redução das concentrações de radicais como OH^\bullet e O_2^\bullet (CLAUSEN; TAKASHIMA, 2007; MAHVI et al., 2009).

Há de se considerar também que a velocidade da reação fotoquímica é proporcional à intensidade de luz absorvida pelo fotocatalisador, sendo que a luz absorvida é determinada pela diferença entre a luz incidente na amostra e a luz absorvida pelo corante. Sendo assim, corantes que absorvem mais intensamente a luz UV deve colaborar negativamente com a geração de radicais livres; logo, a natureza dos corantes pode influenciar fortemente na sua suscetibilidade à eficiência fotocatalítica (BARAN; MAKOWSKI; WARDAS, 2008). No caso da Figura 8, quando utilizado o ST4, como ambos os corantes AO e AR possuem o mesmo tempo de irradiação, parece que o corante AR por ser um corante de cor escura absorve mais intensamente a luz, pois em concentrações de praticamente duas vezes menor que o AO, sua taxa de degradação é praticamente a mesma. Quando utilizado o STZ4, o comportamento parece seguir o mesmo raciocínio.

II.3.1.4 Estudos de variação de pH

Os estudos de variação de pH foram realizados com soluções de corante na faixa de 2,0 a 8,5. O pH mais básico escolhido foi o de valor 8,5 devido a possibilidade de dissolução da matriz em pH acima deste por reações de hidrólise.

De acordo com a Figura 10 a fotodegradação é mais efetiva para valores de pH acima de 5,0 para AO e AM e acima de 4,0 para o AR quando se utiliza o fotocatalisador ST4. A Figura 11 mostra que a fotodegradação é mais efetiva em valores de pH acima de 3,0 para AM e AR e acima de 5,0 para AO quando se utiliza a matriz STZ4.

Figura 10 – Perfil de fotodegradação dos corantes com tempo fixo de 90 min para o AM (■) e 180 min de irradiação para AO (▲) e AR (●) variando o pH da solução de 2 a 8,5 e utilizando ST4.

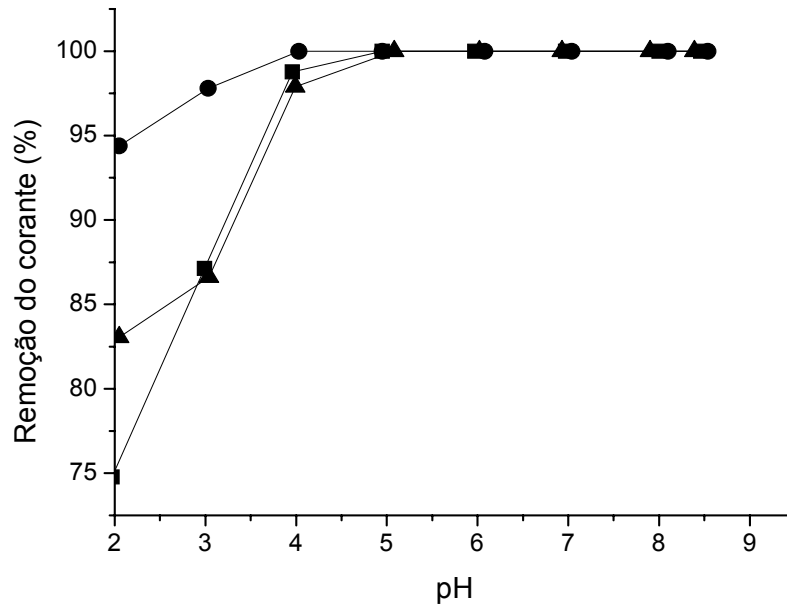
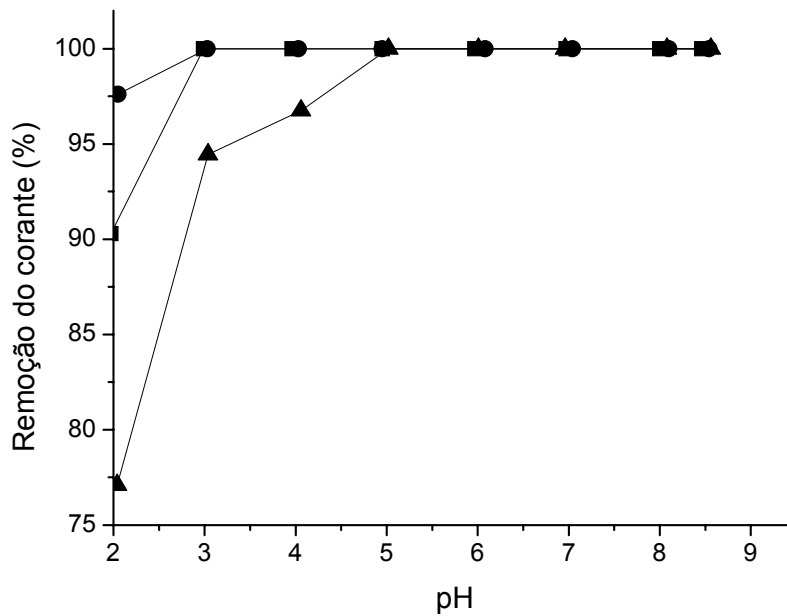


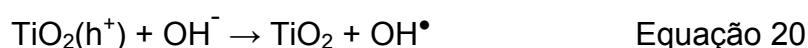
Figura 11 – Perfil de fotodegradação dos corantes com tempo fixo de 30 min para o AM (■), 150 min para o AO (▲) e 180 min de irradiação para AR (●) variando o pH da solução de 2 a 8,5, utilizando STZ4.



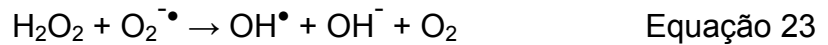
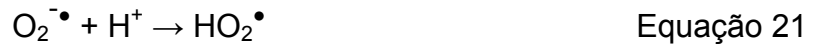
Sendo que o PCZ (ST4) é igual a 2,0 e o PCZ (STZ4) é igual a 6,6 é de se esperar que em valores de pH menores a fotodegradação dos corantes catiônicos seja menos eficiente, uma vez que a partícula estaria com a seus grupos funcionais de superfície protonados (carregada positivamente) e a aproximação das moléculas dos corantes (catiônicas) impedidas por repulsões eletrostáticas (DJOKIC et al., 2012; SHIMIZU et al., 2013). Porém, os testes de adsorção mostrados na Tabela 2 revelam que o STZ4 adsorve maior quantidade de corante comparado ao ST4 e que o AR é o mais adsorvido por ambos os materiais. Desta forma, presume-se que havendo a competição entre prótons e moléculas de AR pela superfície do catalisador em pH fortemente ácido, isto não impede a adsorção do corante pela superfície, possibilitando a fotocatalise mesmo em meios fortemente ácidos.

No caso do AM, a adsorção não é tão favorecida como para o AR, porém, sendo o AM uma molécula menor e sabendo que o sistema STZ4 possui maior poder de adsorção que o ST4, a quantidade de prótons presente pode não provocar grande influência sobre o desempenho fotocatalítico, resultando em eficiência a partir do pH 3,0 para o STZ4.

O AO foi o que apresentou menor eficiência em meios ácidos, provavelmente pela fraca interação molecular entre o corante e a superfície dos materiais devido à presença de prótons (GÖZMEN; TURABIK; HESENOV, 2009). Sendo o pH natural das soluções iniciais em torno de 5,6, a lentidão do processo em soluções ácidas pode ser provavelmente devido a competições entre espécies em solução pela superfície, principalmente quando utilizado ST4. Pode ser considerado também que a adição de hidroxilas favorece a fotodegradação por poderem reagir com os buracos fotoogerados (h^+) na superfície do catalisador, produzindo radicais hidroxila (MIJIN; RADIVOJEVIC; JOVANCIC, 2007), como:



Enquanto, em soluções com excesso de H^+ , a formação de radicais hidroxila ocorre bem mais lenta e em menor quantidade, (MIJIN; RADIVOJEVIC; JOVANCIC, 2007) como:



Portanto, é reforçado que a fotodegradação dos corantes é intimamente ligada à adsorção dos corantes na superfície dos semicondutores e que a degradação ocorre nesta superfície ou no mínimo próximo à ela (CHUN; WANG; HONGXIAO, 2001).

Nas Figuras 12 e 13 é mostrado o comportamento do pH da solução de corante no início e ao final da irradiação para os materiais ST4 e STZ4. A Figura 12 mostra que para todos os corantes, quando se tem um valor de pH inicial entre 2,0 e 4,0, o pH final não sofre diferença brusca em seus valores quando comparados aos iniciais, após a irradiação solar. Entretanto, a partir do pH inicial 4,0 houve uma diminuição considerável do valor inicial, tendendo sucessivamente a um valor próximo de 5 conforme aumenta o pH.

Com relação ao material STZ4 (Figura 13) observa-se que para valores de pH iniciais mais ácidos houve um aumento no valor do pH final com tendência a se estabilizar ao redor de pH 6. Isto pode estar relacionado com o PCZ dos catalisadores e à mineralização do corante, pois se considera que em meios básicos, os íons hidroxila em excesso são consumidos para a formação de radicais hidroxila e o pH da solução diminui com o tempo (MIJIN; RADIVOJEVIC; JOVANCIC, 2007).

Figura 12 - Variação no pH das soluções dos três corantes na fotodegradação, utilizando ST4.

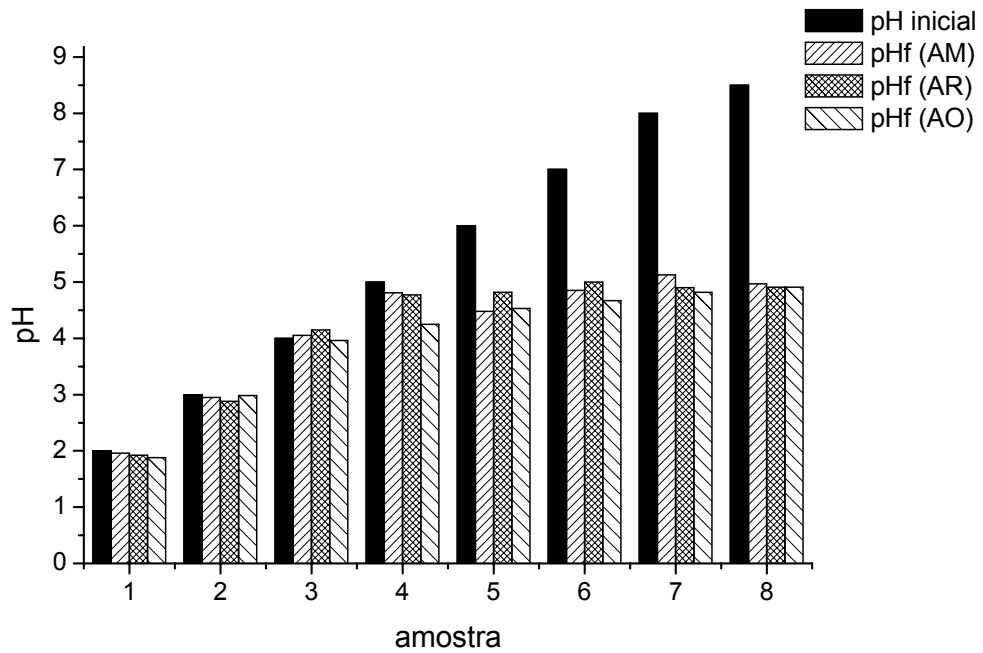
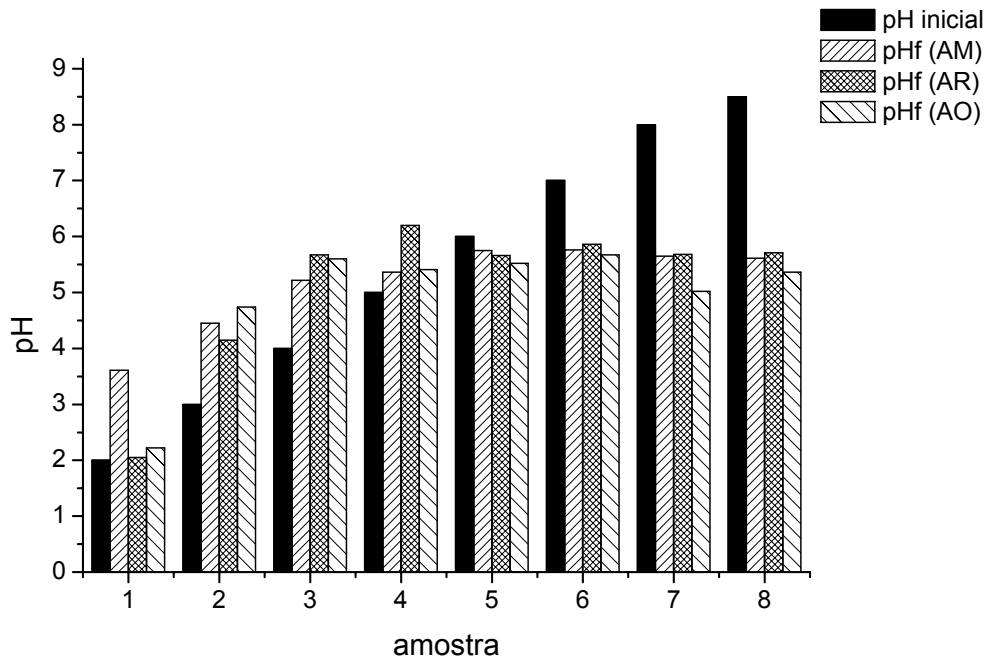


Figura 13 - Variação no pH das soluções dos três corantes na fotodegradação, utilizando STZ4.



II.3.1.5 Estudo cinético

Um estudo cinético do processo de fotodegradação dos corantes foi realizado, no qual se aplicou alguns modelos cinéticos como o de primeira ordem, segunda ordem e de primeira ordem aparente no intuito de avaliar qual modelo poderia melhor descrever o comportamento. Assim, o modelo cinético de primeira ordem aparente foi o que apresentou melhor correlação, uma vez que nos outros modelos não se obteve uma reta e/ou o coeficiente de correlação (R^2) apresentou valores muito pequenos.

O gráfico de primeira ordem aparente é representado por $\ln(C_0/C)$ versus o tempo de exposição solar natural que são apresentadas nas Figuras 14 e 15 (LU et al., 2012).

Figura 14 – $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação solar, para os corantes AM (■), AO (▲) e AR (●), utilizando ST4.

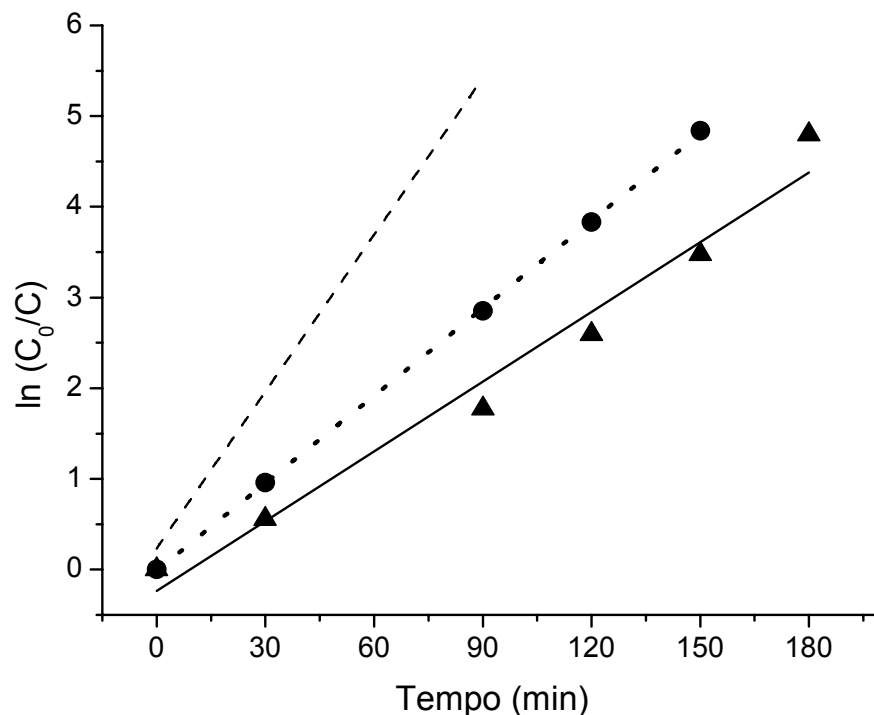


Figura 15 – $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação solar, para os corantes AM (■), AO (▲) e AR (●), utilizando STZ4.

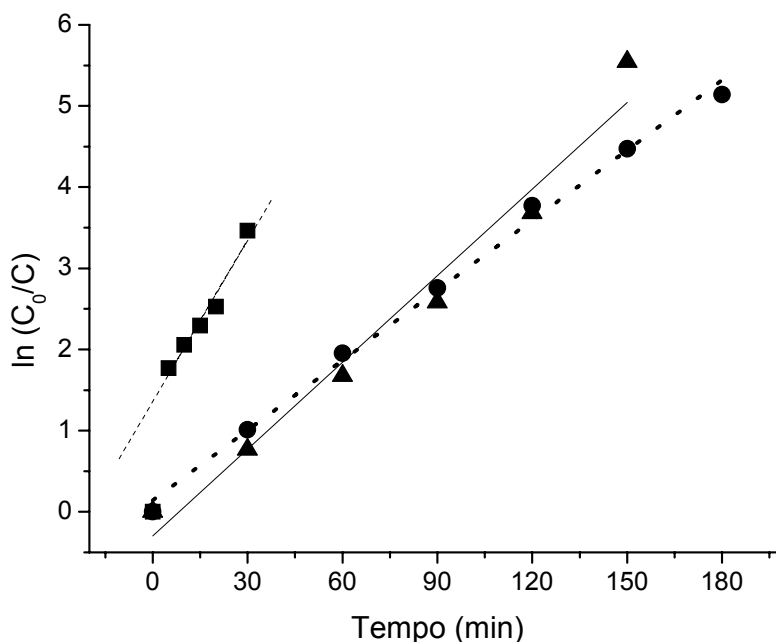


Tabela 3 – Parâmetros de cinética obtidos por meio dos gráficos de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação.

Material	ST4			STZ4		
	AM	AR	AO	AM	AR	AO
R^2	0,973	0,999	0,969	0,962	0,995	0,966
k (min^{-1})	$5,77 \times 10^{-2}$	$3,21 \times 10^{-2}$	$2,56 \times 10^{-2}$	$6,63 \times 10^{-2}$	$2,88 \times 10^{-2}$	$3,56 \times 10^{-2}$

Os resultados indicam que a reação de degradação dos corantes segue uma cinética de primeira ordem aparente tanto na utilização do ST4 quanto STZ4, com coeficiente de correlação linear (R^2) maiores que 0,95 como mostrados na Tabela 3. Os valores das constantes de velocidade para as reações (k) calculados a partir do coeficiente angular da reta indicam que o STZ4 apresenta uma cinética de fotodegradação mais rápida comparada ao ST. Isto provavelmente deve-se ao comportamento cooperativo entre o TiO_2 e ZnO na matriz do STZ4, inexistente no sistema ST4 como ilustrado na Figura 7.

Apesar do STZ4 apresentar um comportamento mais eficiente na degradação dos corantes, o mesmo não ocorre para o AR. O decaimento da banda na região do visível do AR nos primeiros 30 min de irradiação é bastante

pronunciada, porém a completa mineralização do corante só ocorre em 180 min, mesmo tempo quando utilizado ST4. Isso significa que nos primeiros momentos da irradiação a cinética da reação é mais rápida, tornando-se mais lenta conforme a concentração do corante diminui em solução. Este fato pode estar relacionado com a menor taxa de difusão das moléculas do corante para os centros fotoativos na superfície do catalisador e à sua alta dispersão, que tornaria a colisão efetiva entre a molécula e o fóton com a energia de “*band gap*” menos provável, devido a menor concentração de corante (CLAUSEN; TAKASHIMA, 2007). Outro fator que pode também colaborar com a menor eficiência do STZ4 frente a este corante, é a maior capacidade de adsorção para o AR visto na Tabela 2, o qual contribuiria para a menor penetração da luz e prejudicaria a ativação do catalisador.

O AM apresenta maior constante de velocidade para os dois fotocatalisadores, resultado da menor concentração utilizado deste corante em relação aos outros dois. Ainda, sendo o AM um corante de molécula menor, é mais fácil de ser quebrada, favorecendo a degradação (MARUGÁN et al., 2007; ONG et al., 2013). Porém, características do corante como estrutura molecular, natureza dos grupos funcionais presentes, absorvidade molar, solubilidade e pureza são fatores que podem atuar diretamente na fotodegradação desses compostos, resultando neste perfil de degradação. Considera-se ainda que o corante AR e AO utilizados nos experimentos são produtos comerciais, portanto intermediários de síntese e impurezas na composição desses produtos podem também influenciar a reação fotocatalítica.

II.4 CONCLUSÕES

- A fotodegradação dos corantes AM, AR e AO em solução aquosa utilizando os fotocatalisadores ST4 e STZ4 com luz solar natural e sem o uso de oxidantes fortes adicionais resultou em total mineralização do corante, sendo confirmado por análises de COT.
- O fotocatalisador contendo maior teor de zinco (STZ4) apresentou melhor eficiência fotocatalítica, provavelmente devido a efeitos sinérgicos entre o Zn e o Ti e possível diminuição do “*band gap*” resultante, como mostrado pelos dados da refletância difusa.

- A presença de Zn na matriz também alterou as propriedades de adsorção comparadas ao sistema ST, indicando maior capacidade de adsorção para moléculas catiônicas.
- Os estudos de influência do pH da solução na fotodegradação dos corantes indicou que no pH natural dos corantes ocorre a maior eficiência fotocatalítica, e que para o AM e AR a eficiência não é significativamente afetada em meios ácidos quando utilizado STZ4.
- O fotocatalisador STZ4 apresenta grande potencial tecnológico para o seu emprego no tratamento de efluentes da indústria têxtil, pois não utiliza oxidantes adicionais e nem a energia elétrica, apenas a luz solar natural.

II.5 REFERÊNCIAS

- 1- **ABIT – têxtil e confecção**. 2014. Disponível em: <http://www.abit.org.br>. Acesso em: 16 abr. 2014.
- 2- AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 215, p. 3-29, 2011.
- 3- ANDERSON, C.; BARD, A. J. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ materials. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, p. 2611-2616, 1997.
- 4- ARIN, J.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Single-step of ZnO/TiO_2 nanocomposites by microwave radiation and their photocatalytic activities. **Mater. Lett.**, v. 96, 2013.
- 5- BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in presence TiO_2 . **Dyes Pigm.**, v. 76, p. 226-230, 2008.
- 6- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Quim. Nova**, v. 31, 1, p. 114-122, 2008.

- 7- CHUN, H.; YIZHOUNG, W.; HONGXIAO, T. Preparation and characterization of surface bond-conjugated $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and photocatalysis for azo dyes. **Appl. Catal., B**, v, 30, p. 277-285, 2001.
- 8- CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Quim. Nova**, v. 30, p. 1896-1899, 2007.
- 9- CUIPING, B.; WENQI, G.; DEXIN, F.; MO, X.; QI, Z.; SHAOHUA, C.; ZHONGXUE, G.; YANSHUI, Z. Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B. **Chem. Eng. J.**, v. 197, p. 306-313, 2012.
- 10- DJOKIC, V.; VUJOVIC, J.; MARINKOVIC, A.; PETROVIC, R.; JANACKOVIC, D.; ONJIA, A.; MIJIN, D. A study of the photocatalytic degradation of the textile dye CI Basic Yellow 28 in water using a P160 TiO_2 -based catalyst. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 77, n. 12, p. 1747-1757, 2012.
- 11- GÖZMEN, B.; TURABIK, M.; HESENOV, A. Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/ TiO_2 /periodate system. **J. Hazard. Mater.**, v. 164, p. 1487-1495, 2009.
- 12- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- 13- GUMUS, D.; AKBAL, F. Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 216, p. 117-124, 2011.
- 14- GUO, M. Y.; NG, A. M. C.; LIU, F.; DJURISIC, A. B.; CHAN, W. K. Photocatalytic activity of metal oxides – The role of holes and OH^\cdot radicals. **Appl. Catal., B**, v. 107, p. 150-157, 2011.
- 15- HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **J Hazard. Mater.**, v. 141, p. 819-825, 2007
- 16- HU, C.; TANG, Y.; YU, J. C.; WONG, P. K. Photocatalytic degradation of cationic blue X-GRL adsorbed on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst. **Appl. Catal., B**, v. 40, p. 131-140, 2003.
- 17- HUNGER, K. **Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

- 18- JESUS, A. M. D.; ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, B. R.; COSTA, A. S.; MARQUES, J. J. Use of humin as na alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, p. 13-21, 2011.
- 19- JIANG, Y.; SUN, Y.; LIU, H.; ZHU, F.; YIN, H. Solar photocatalytic decolorization of C. I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO₂/ZnO. **Dyes Pigm.**, v. 78, p. 77-83, 2008.
- 20- KAMBOH, M. A.; SOLANGI, I. B.; SHERAZI, S. T. H.; MEMON, S. A highly efficient calix[4]arene based resin for the removal of azo dyes. **Desalination**, v. 268, p. 83-89, 2011.
- 21- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- 22- LAMSAL, R.; WALSH, M. E.; GAGNON, G. A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. **Water Res.**, v. 45, p. 3263-3269, 2011.
- 23- LI, G.; LIU, F.; ZHANG, Z. Enhanced photocatalytic activity of silica-embedded TiO₂ hollow microspheres prepared by one-pot approach. **J. Alloy Compd.**, v. 493, p. L1-L7, 2010.
- 24- LIAO, D. L.; BADOUR, C. A.; LIAO, B. Q. Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 194, p. 11-19, 2008.
- 25- LIU, G.; LI, G.; QIU, X.; LI, L. Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation. **J. Alloy Compd.**, v. 481, p. 492-497, 2009.
- 26- **LOOKCHEM**. 2014. Disponível em: <http://www.lookchem.com>. Acesso em: 25 abr. 2014.
- 27- LU, N.; ZHAO, Y.; LIU, H.; GUO, Y.; YUAN, X.; XU, H.; PENG, H.; QIN H. Design of polyoxometallate-titania composite film (H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂) for the degradation of an aqueous dye Rhodamine B under the simulated sunlight irradiation. **J. Hazard. Mater.**, v. 199-200, p. 1-8, 2012.
- 28- MAHVI, A.H.; GHANBARIAN, M.; NASSERI, S.; KHAIRI, A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles. **Desalination**, v. 239, p. 309-316, 2009.

- 29- MARUGÁN, J.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; GRIEKEN, R. V.; AGUADO, J. Photocatalytic decolorization and mineralization of dyes with nanocrystalline $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ materials. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p. 7605-7610, 2007.
- 30- MENG, X.; QIAN, Z.; WANG, H.; GAO, X.; ZHANG, S.; YANG, M. Sol-gel immobilization of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ on hydrophobic clay and its removal of methyl orange from water. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 46, p. 195-200, 2008.
- 31- MIJIN, D. Z.; IVIC, M. L. A.; ONJIA, A. E.; GRGUR, B. N. Decolorization of textile dye CI Basic Yellow 28 with electrochemically generated active chlorine. **Chem. Eng. J.**, v. 204-206, p. 151-157, 2012.
- 32- MIJIN, D.; RADIVOJEVIC, J.; JOVANCIC, P. Photocatalytic degradation of textile dye CI basic yellow 28 in water by UV-A/ TiO_2 . **CI&CEQ**, v. 13, p. 33-37, 2007.
- 33- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. **Sci. Total Environ.**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.
- 34- ONG, S-A.; MIN, O-M.; HO, L-N.; WONG, Y-S. Solar photocatalytic degradation of mono azo methyl orange and diazo reactive green 19 in single and binary dye solutions: adsorbability vs photodegradation rate. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 20, p. 3405-3413, 2013.
- 35- PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Appl. Catal., B**, v. 125, p. 331-349, 2012.
- 36- RODRÍGUEZ, A.; GARCÍA, J.; OVEJERO, G.; MESTANZA, M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. **J. Hazard. Mater.**, v. 172, p. 1311-1320, 2009.
- 37- SHIMIZU, N.; OGINO, C.; DADJOUR, M. F.; MURATA, T. Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO_2 pellets in water. **Ultrason. Sonochem.**, v. 14, p. 184,190, 2007.
- 38- SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, v. 250, p. 345-350, 2010.

- 39- SUBASH, B.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M.; SHANTHI, M. Highly efficient, solar active, and reusable photocatalyst: Zr-loaded Ag-ZnO for reactive red 120 dye degradation with synergistic effect and dye-sensitized mechanism. **Langmuir**, v. 29, p. 939-949, 2013.
- 40- SUN, L.; SHAO, R.; TANG, L.; CHEN, Z. Syntesis of ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposites immobilized on grapheme with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation. **J. Alloys Compd.**, v. 564, p. 55-62, 2013.
- 41- **TEXBRASIL - Programa de internacionalização da Indústria da Moda Brasileira**. 2014. Disponível em: <http://www.texbrasil.com.br>. Acesso em: 17 abr. 2014.
- 42- VINU, R.; AKKI, S. U.; MADRAS, G. Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂. **J. Hazard. Mater.**, v. 176, p. 765-773, 2010.
- 43- WANG, X. S.; ZHOU, Y.; JIANG, Y.; SUN, C. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. **J Hazard. Mater.**, v. 157, p. 374-385, 2008.
- 44- ZERMANE, F.; CHEKNANE, B.; BASLY, J. P.; BOURAS, O.; BAUDU, M. Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto na iron organo-inorgano pillared clay and two Hydrous Ferric Oxides. **J. Colloid Interface Sci.**, 2013.

APÊNDICE

APÊNDICE A

APÊNDICE A
Microscopia eletrônica de varredura

Figura A1 - Imagens de MEV dos materiais (a) ST2 e (b) ST3.

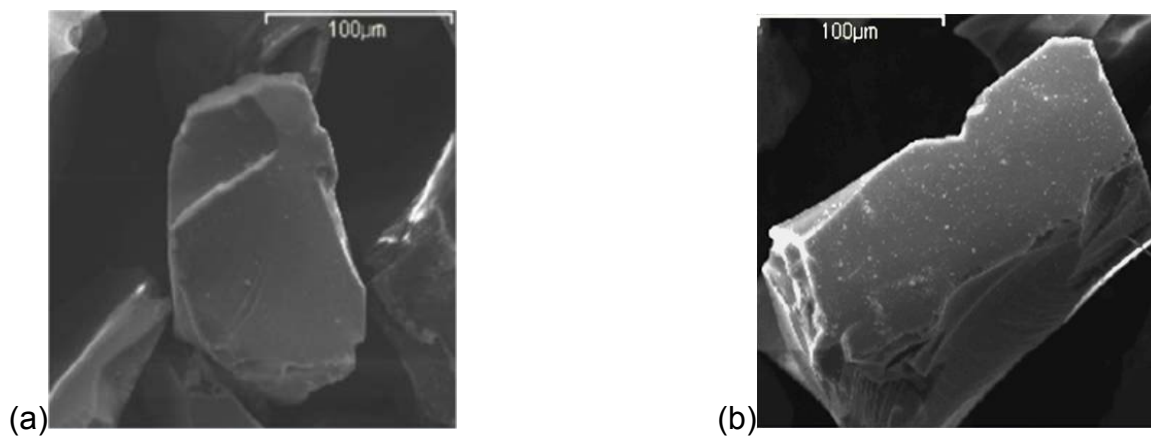


Figura A2 – Mapeamento por EED do elemento Si dos materiais, (a) ST2 e (b) ST3.

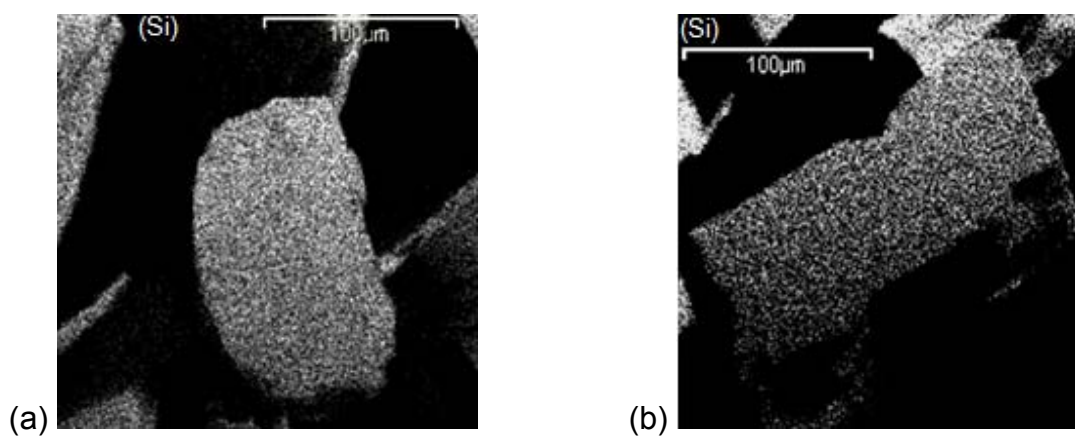


Figura A3 – Mapeamento por EED do elemento Ti dos materiais (a) ST2 e (b) ST3.

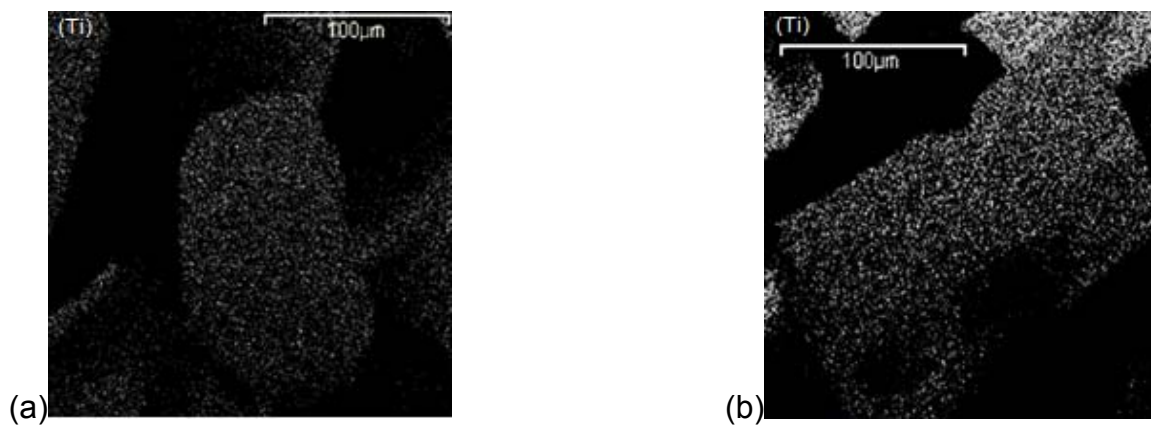


Figura A4 - Imagens de MEV dos materiais (a) STZ2 e (b) STZ3.

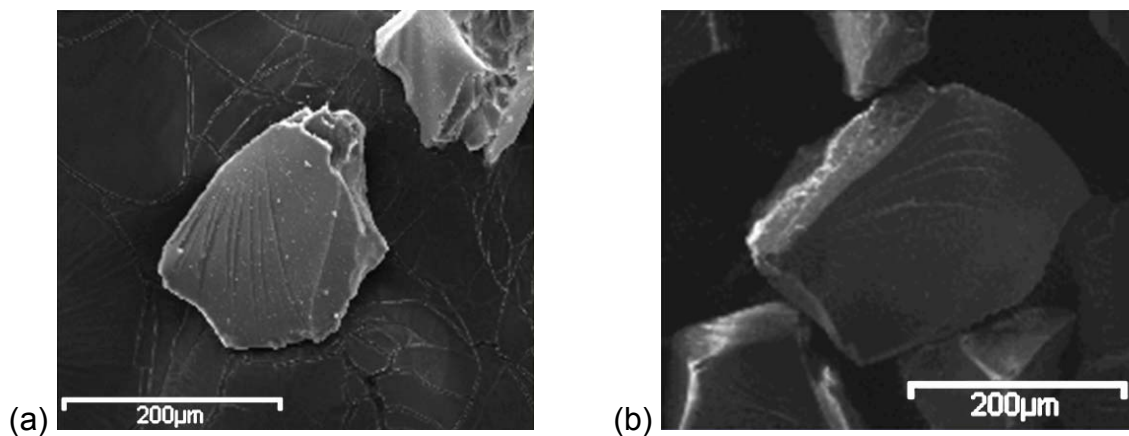


Figura A5 – Mapeamento por EED do elemento Si dos materiais (a) STZ2 e (b) STZ3.

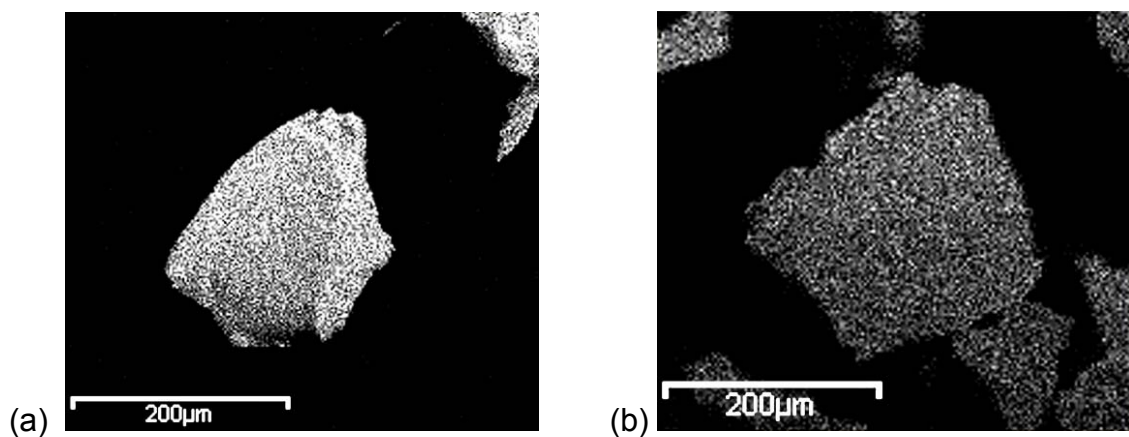


Figura A6 – Mapeamento por EED do elemento Ti dos materiais (a) STZ2 e (b) STZ3.

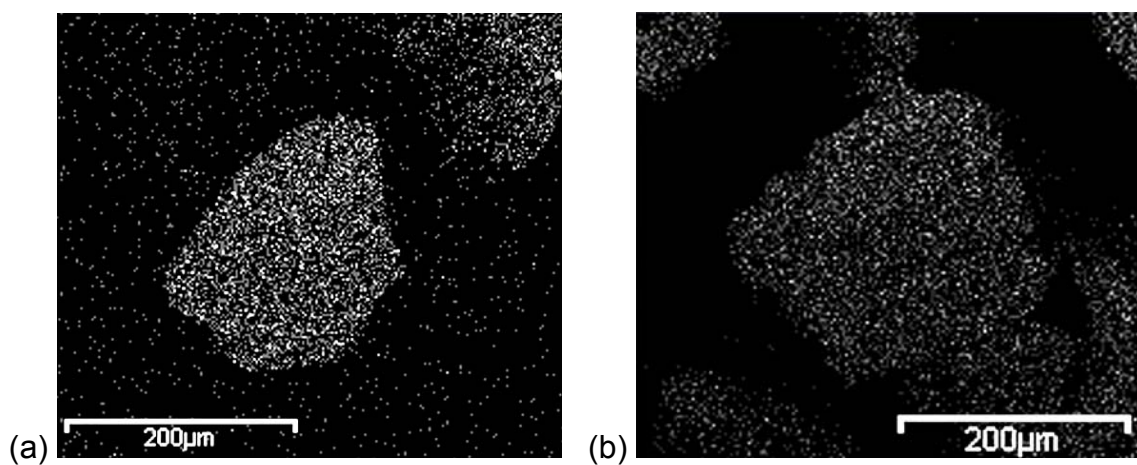
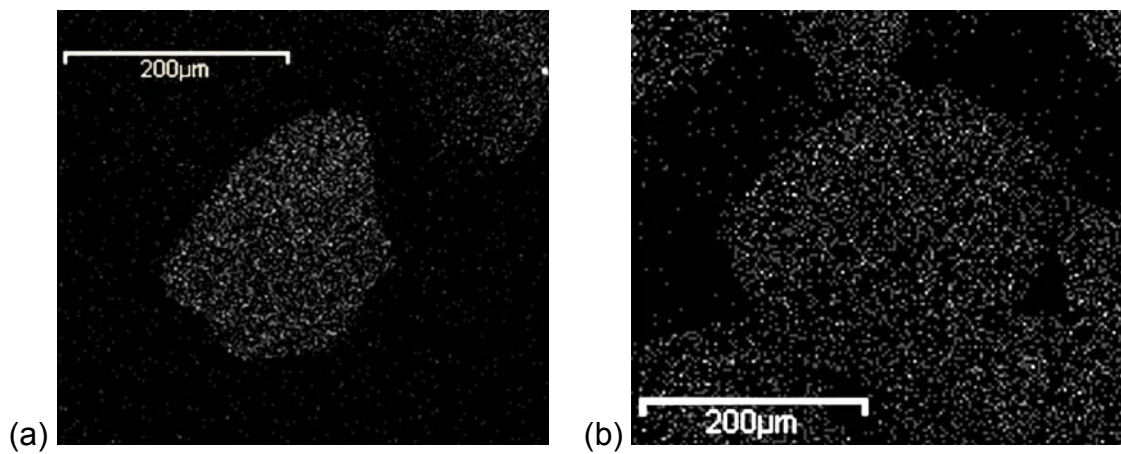


Figura A7 – Mapeamento por EED do elemento Zn dos materiais (a) STZ2 e (b) STZ3.



APÊNDICE B

APÊNDICE B

Espectroscopia por energia dispersiva

Figura B1 – Espectro de EED das partículas do material ST2.

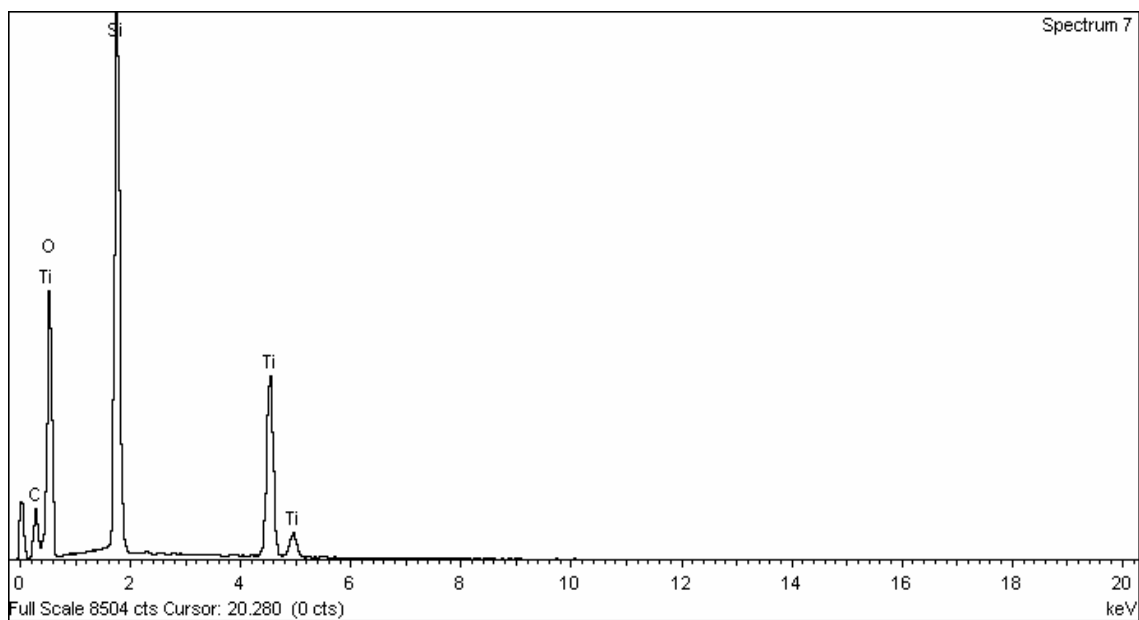


Figura B2 – Espectro de EED das partículas do material ST3.

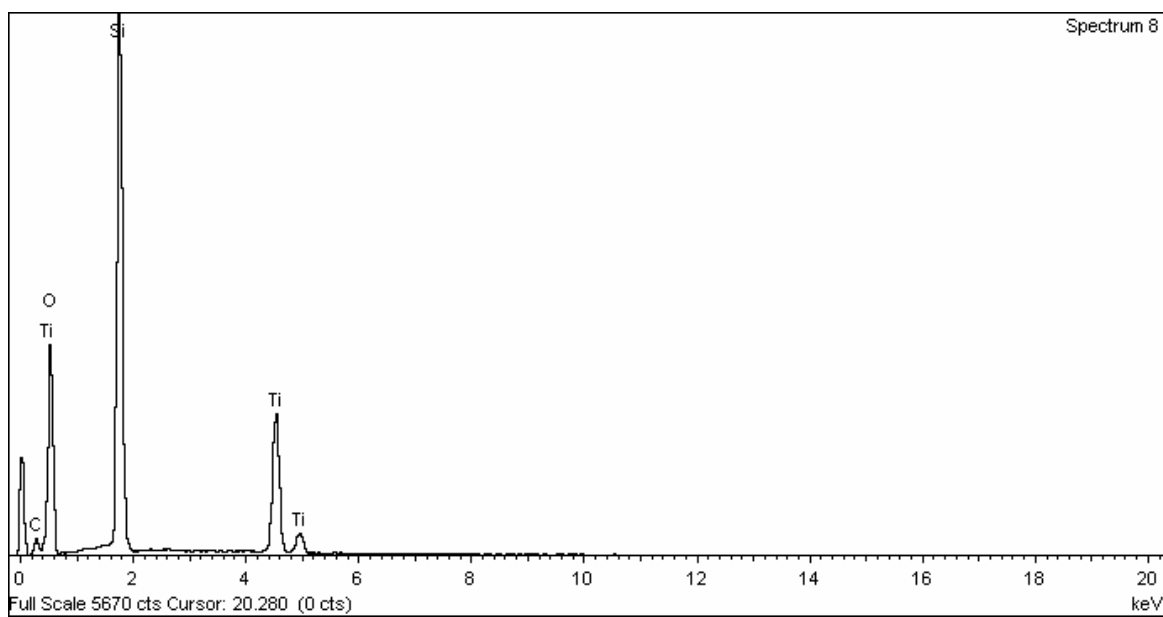
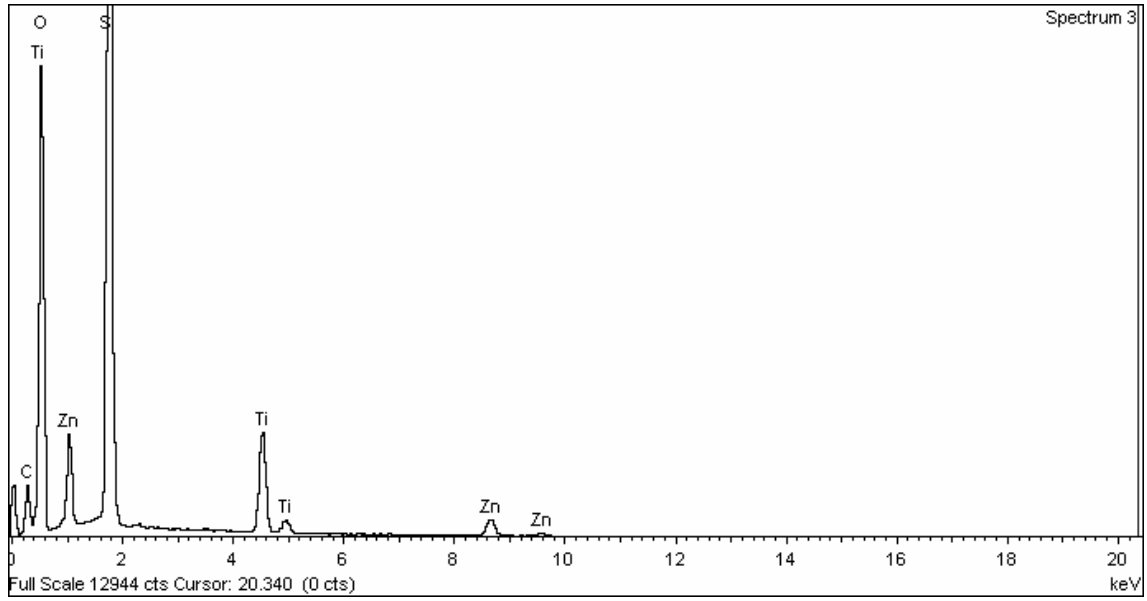
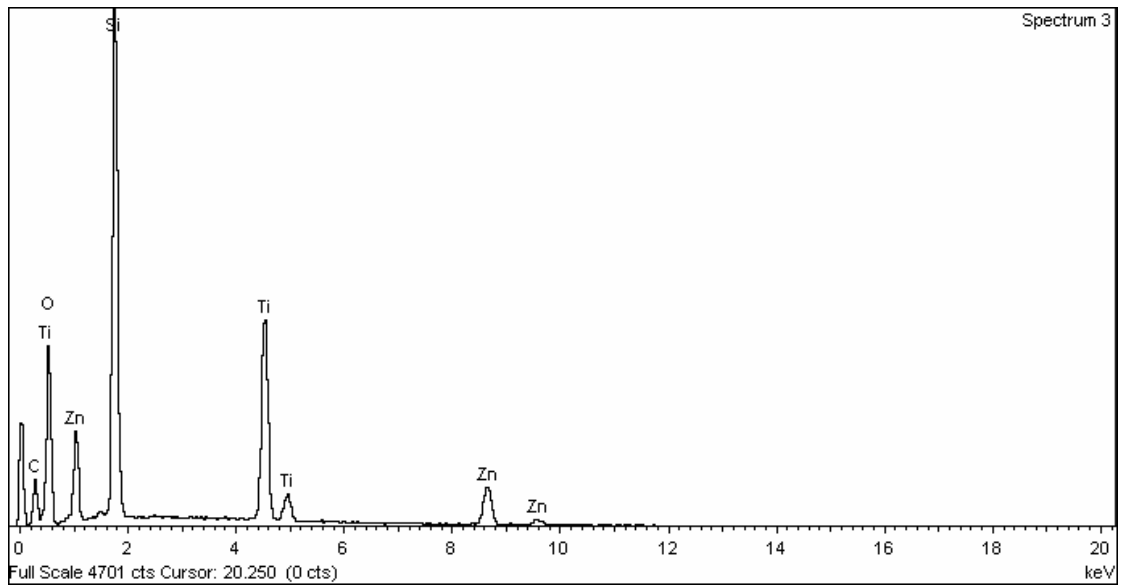


Figura B3 – Espectro de EED das partículas do material STZ2.**Figura B4 – Espectro de EED das partículas do material STZ3.**

APÊNDICE C

APÊNDICE C

Cálculo da energia de “*band gap*”, fator B e o tamanho do cristalito para os materiais ST e STZ, pela espectroscopia de refletância difusa.

As medidas de refletância difusa, com um espectrômetro UV-Vis, é uma técnica largamente usada para investigar as propriedades de absorção dos materiais, mas quando se trata de materiais semicondutores, esta técnica é empregada para se estimar a energia de “*band gap*”.

Para tal determinação, a amostra sólida em forma de pó deve ser suficientemente espessa (1-3 mm) ou opticamente opaca para que toda a luz incidente seja absorvida ou espalhada e assim resultarem os espectros de absorção característicos. Amostras em pó relativamente densas podem ser investigadas utilizando as medidas de refletância difusa com base no modelo de transferência radioativo de dois-fluxos (Kubelka-Munk) para cálculos de “*band gap*” (MURPHY, 2007).

O modelo de Kubelka-Munk permite o cálculo de reflectância de superfícies que tanto espalham quanto absorvem a luz. É denominado de modelo de dois-fluxos por considerar apenas a luz difusa, cuja consideração é relevante quando se tem intenso espalhamento, difusão da luz incidente ou superfícies irregulares ou de aspecto rugoso. Assim, tendo em vista que o compósito sintetizado neste trabalho está na forma de pó e apresenta uma superfície consideravelmente rugosa, com alto espalhamento, admitiu-se este modelo nas determinações de “*band gap*”. Resumidamente, a equação normalizada que se tem para a distribuição da energia absorvida ou da concentração das espécies absorvedoras de luz se dá por (MURPHY, 2007):

$$f(R) = K \frac{[(1-r_{cc}^f - r_{cd}^f)] b(1+b r_{dd}^s) \cosh(Sbh - Sbz) + (1+a)(1-r_{dd}^s) \sinh(Sbz - Sbz)}{b(1-r_{dd}^b r_{dd}^s) \cosh(Sbh) + (a - r_{dd}^b - r_{dd}^s) \sinh(Sbh)}$$

Equação 1

Esta fórmula pode ser ainda resumida, considerando-se um filme fino cuja espessura, uma vez não especificamente definida, estima-se ser de espessura infinita, como (ŠTENGL; KRÁLOVÁ, 2011)

$$f(R) = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} \quad \text{Equação 2}$$

onde R_{∞} é a refletância (absoluta) e $f(R)$ é a concentração das espécies absorventes (ŠTENGL; KRÁLOVÁ, 2011). Ainda, temos a seguinte relação:

$$f(R) \approx k' \approx 2\alpha = 8\pi\kappa / \lambda \quad \text{Equação 3}$$

na qual, k' é o coeficiente de absorção efetivo, λ o comprimento de onda, α o coeficiente de absorvidade da amostra e κ o coeficiente de extinção da amostra (HAPKE, 1993). Desta equação, obteve-se o gráfico de $f(R)$ versus comprimento de onda (Figura C1 e Figura C3) das amostras ST e STZ.

Para o método de refletância difusa ser usado para estimar a energia de “*band gap*” do material, deve-se primeiramente estabelecer o tipo de transição banda-banda da partícula; e para tal, os dados de absorção devem ser ajustados com as equações de transição de “*band gap*” diretas. Assim, o comprimento de onda mínimo necessário para promover um elétron depende da energia de “*band gap*”, que é dado por:

$$E_{bg} = 1240 / \lambda \quad \text{Equação 4}$$

Onde λ é o comprimento de onda em nm (ŠTENGL; KRÁLOVÁ, 2011). O valor de “*band gap*” que pode ser calculado através dos dados de refletância difusa se dá pela equação abaixo, na qual o coeficiente de absorção próximo da borda da banda de absorção é uma função da frequência conforme,

$$(\alpha h\nu)^n = B^n E \quad \text{Equação 5}$$

onde α é o coeficiente de absorção, B é uma constante representando o fator de desordem no limite da banda e $h\nu$ é a energia do fóton (MORIGAKI, 1999). Considera-se ainda que para transições diretas ou indiretas permitidas entre bandas temos $n=1/2$. Reescrevendo a equação acima tendo em vista uma transição indireta, temos a equação abaixo, também chamada de equação de Tauc, que é largamente usada para definir o “*band gap*” de semicondutores amorfos (MORIGAKI, 1999).

$$(\alpha \text{ hv})^{1/2} = B^{1/2} E \quad \text{Equação 6}$$

Temos ainda que o coeficiente α está relacionado com a refletância R da seguinte forma:

$$\alpha = f(R) (s / 2V_R) \quad \text{Equação 7}$$

onde s é o coeficiente de espalhamento e V_R é a fração volumétrica das espécies absorventes. Se a dependência de s com a frequência for desprezada, a equação mostra que o coeficiente é proporcional à função de Kubelka-Munk (JUNIOR, 2007).

$$\alpha = (s / 2V_R) f(R) = \text{constante } f(R) \quad \text{Equação 8}$$

Assim sendo, substituindo (8) em (6), podemos então plotar $(f(R) \text{ hv})^{1/2}$ versus hv (E), e a partir da extrapolação da reta onde $(f(R) \text{ hv})^{1/2} = 0$, devemos obter um “band gap” estimado como mostrado na Figura C2 e C4.

Figura C1 – Gráficos de Kubelka-Munk para os materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C).

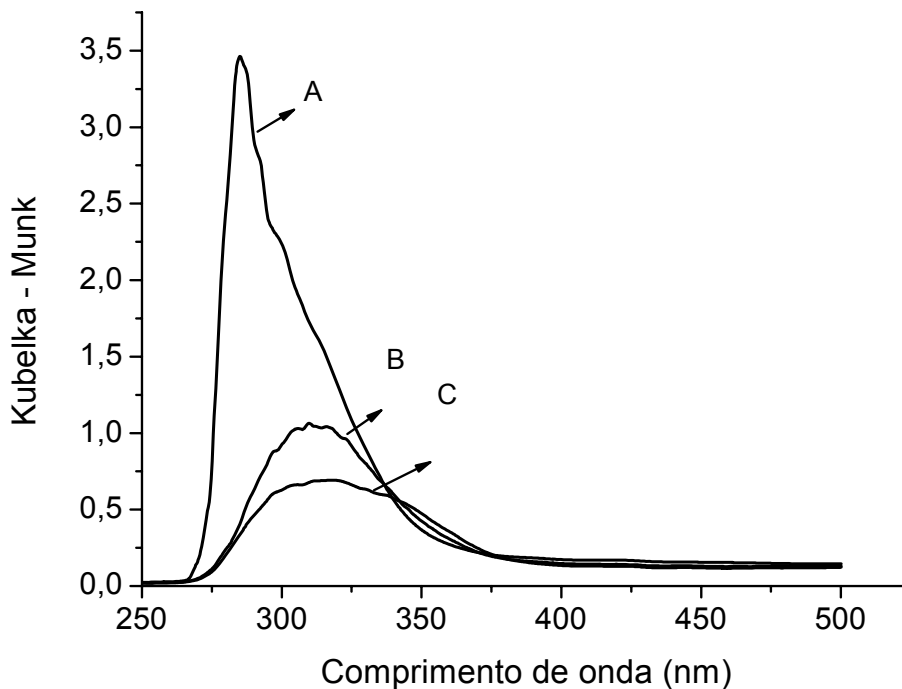


Figura C2 – Gráficos de Tauc para os materiais ST2 (A), ST3 (B) e ST4 (C).

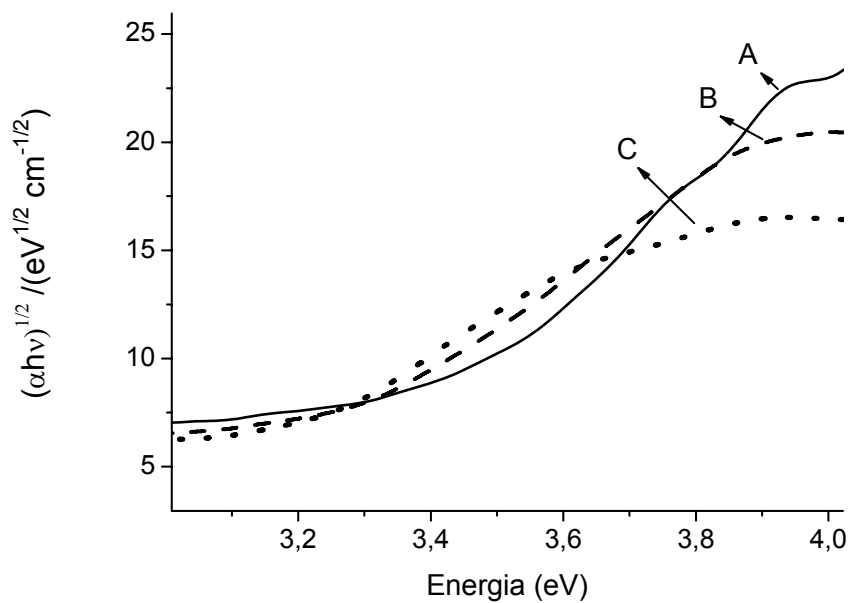


Figura C3 – Gráficos de Kubelka-Munk para os materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C).

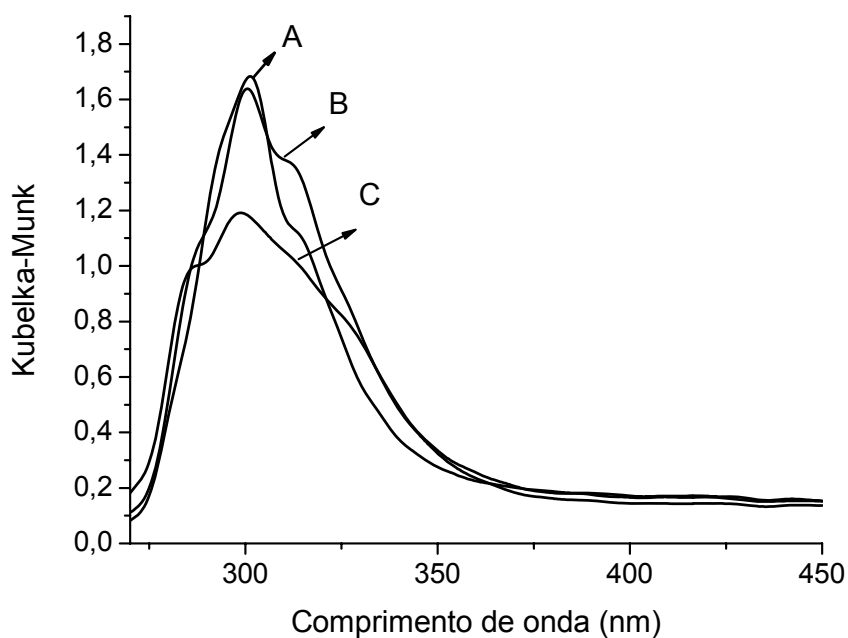
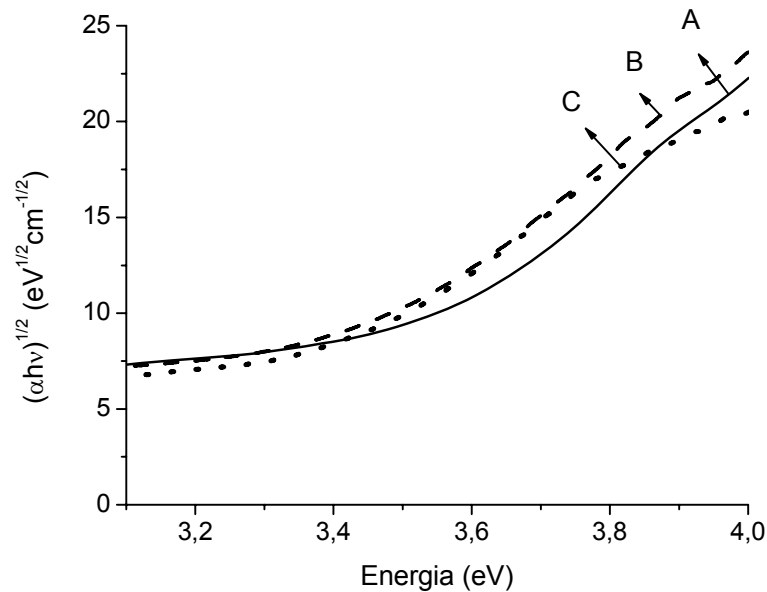


Figura C4 – Gráficos de Tauc para os materiais STZ2 (A), STZ3 (B) e STZ4 (C).



Para a estimativa do tamanho do cristalito foi utilizado o modelo da massa efetiva (JACOBSSON; EDVINSSON, 2011; BRUS, 1984). Neste modelo considera-se que quando se tem um par elétron-buraco a partir da banda proibida (limite da banda de ionização) têm-se portadores de carga livres, uma vez que a constante dielétrica é grande e a interação Coulombica entre essas cargas é reduzida. Assim, esses portadores de carga livre podem ser descritos similar ao átomo de hidrogênio, considerando as aproximações tem-se:

Equação 9

$$H = - (\hbar^2 / 2m_h) \nabla_h^2 - (\hbar^2 / 2m_e) \nabla_e^2 - (e^2 / \epsilon |r_e - r_h|)$$

em que, \hbar é a constante de Planck reduzida, e é a carga do elétron; ϵ é a constante dielétrica; m_e é a massa efetiva do elétron; m_h é a massa efetiva do buraco; r_e é o

raio do elétron; r_h é o raio do buraco; ∇_h é o operador Laplaciano para o buraco e ∇_e

é o operador Laplaciano para o elétron (CORRÊA, 2009).

Quando se considera uma esfera cristalina e seu raio se aproxima do raio de Bohr, pode ocorrer o efeito de confinamento quântico, que não é a formação de um éxciton, mas portadores de carga livres devido à quebra da ligação elétron-buraco pela dissociação térmica. Assim, considerando o primeiro estado eletrônico excitado do raio de Bohr, foi desenvolvido o modelo de aproximação da massa efetiva, MAME, que descreve que a energia da banda proibida E_{g^*} é uma função do raio da partícula esférica. O tamanho do cristalito médio pode então ser calculado pelo espectro de refletância difusa para partículas dispersas em matriz sólida (CORRÊA, 2009).

$$E_{bg} = E_{gc} + [(\hbar^2 \pi^2 / 2r^2) (1/m_e + 1/m_h)] - [(1,8e^2 / \epsilon r)] + \sum_{n=1}^{\infty} (e^2/r) \alpha_n ((r_e + r_h)/r)^{2n}$$

Equação 10

Onde $E_{g.c}$ é o valor de “*band gap*” da fase contínua da amostra, o segundo termo descreve o incremento de energia cinética na localização do par elétron/lacuna dentro de uma esfera com raio r (onde \hbar^2 é a constante de Planck) e m_h , m_e são respectivamente, a massa efetiva da lacuna e do elétron. O terceiro termo indica a atração Coulumbiana para a região selecionada, sendo e^2 a carga do elétron ao quadrado e ϵ a permissividade no meio. O último termo indica a polarizabilidade média.

Resolvendo-se a equação anterior obtendo-se constantes, chega-se na equação 11 (JACOBSSON; EDVINSSON, 2011)

$$E_{bg} = C_1 + C_2/r + C_3/r^2$$

Equação 11

Baseado na Equação 11, no sistema ST, aplicaram-se as seguintes aproximações para as constantes C_1 , C_2 e C_3 :

- Aproximação 1:

Considerou-se:

$$C_1 = 3,2 \text{ (eV) (SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010);}$$

$$C_2 = - 8,57 \text{ (eV nm) (MUKHERJEE; MYERS; BRUECK, 1994) e}$$

$$C_3 = 11,74 \text{ (eV nm}^2\text{) (SERPONE; LAWLESS; KHAIRUTDINOV, 1995).}$$

Estimativa para éxcitons mais pesados.

- Aproximação 2:

Considerou-se:

$$C_1 = 3,2 \text{ (eV) (SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010);}$$

$$C_2 = - 8,57 \text{ (eV nm) (MUKHERJEE; MYERS; BRUECK, 1994) e}$$

$$C_3 = 30,51 \text{ (eV nm}^2\text{) (SERPONE; LAWLESS; KHAIRUTDINOV, 1995).}$$

Estimativa para éxcitons mais leves.

A Figuras C5 mostra as curvas obtidas para o sistema ST. E para o sistema STZ, aplicaram-se as seguintes aproximações para as constantes C_1 , C_2 e C_3 :

- Aproximação 1:

Considerou-se:

$$C_1 = 3,37 \text{ (eV) (JACOBSSON; EDVINSSON, 2011),}$$

$$C_2 = - 8,57 \text{ (eV nm) (MUKHERJEE; MYERS; BRUECK, 1994) e}$$

$$C_3 = 8,47 \text{ (eV nm}^2\text{) (JACOBSSON; EDVINSSON, 2011);}$$

ou seja, um sistema onde o estado excitado de menor energia corresponde à ZnO.

- Aproximação 2:

Considerou-se:

$C_1 = 3,2$ (eV) (SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010);

$C_2 = - 8,57$ (eV nm) (MUKHERJEE; MYERS; BRUECK, 1994) e

$C_3 = 11,74$ (eV nm²) (SERPONE; LAWLESS; KHAIRUTDINOV, 1995);

considerando-se éxcitons pesados de TiO₂ no sistema.

- Aproximação 3:

Considerou-se:

$C_1 = 3,2$ (eV) (SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010);

$C_2 = - 8,57$ (eV nm) (MUKHERJEE; MYERS; BRUECK, 1994) e

$C_3 = 30,51$ (eV nm²) (SERPONE; LAWLESS; KHAIRUTDINOV, 1995);

considerando-se éxcitons leves de TiO₂ no sistema.

As curvas obtidas para as aproximações acima são mostradas na

Figura C6.

Figura C5 - Tamanho de cristalitos obtidos para o sistema ST utilizando a aproximação 1 (A1) e 2 (A2), por meio da metodologia proposta.

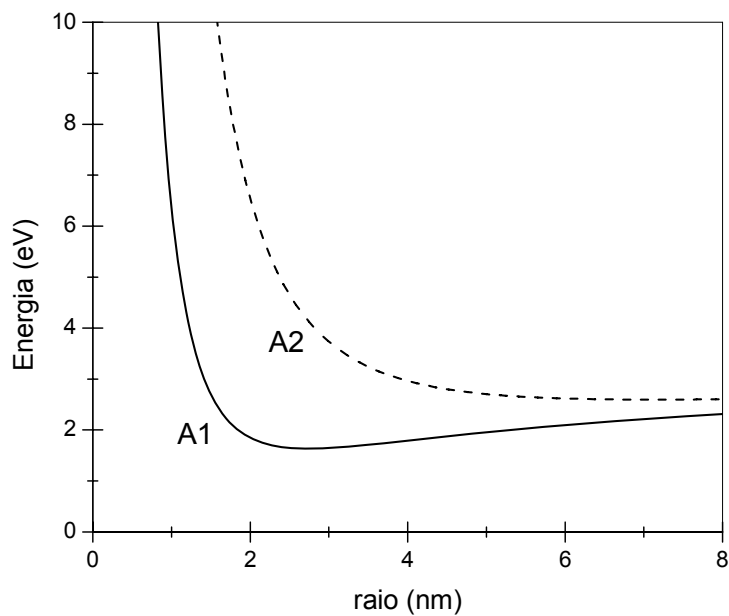
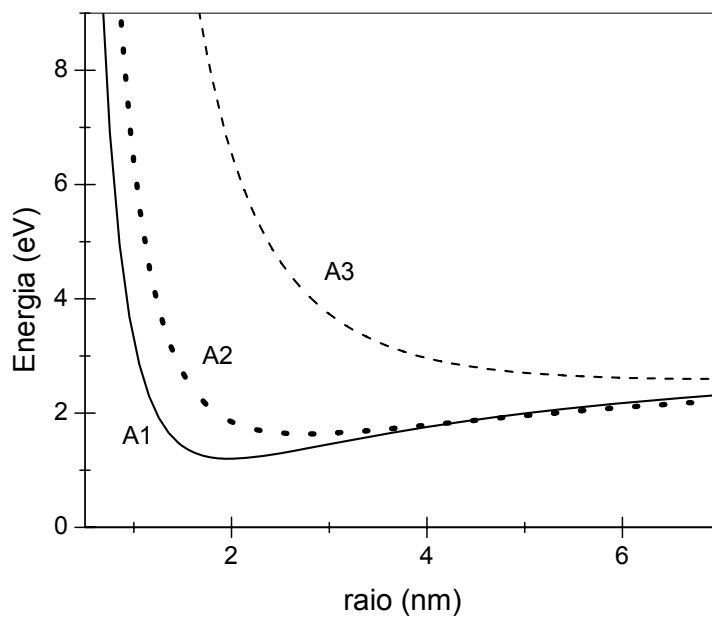


Figura C6 - Tamanho de cristalitos obtidos para o sistema STZ utilizando a aproximação 1 (A1), 2 (A2) e 3 (A3), por meio da metodologia proposta.



APÊNDICE D

APÊNDICE D

Difração de raios-X

Figura D1 – Difratogramas das amostras ST tratadas termicamente a 750°C; Anatase (A).

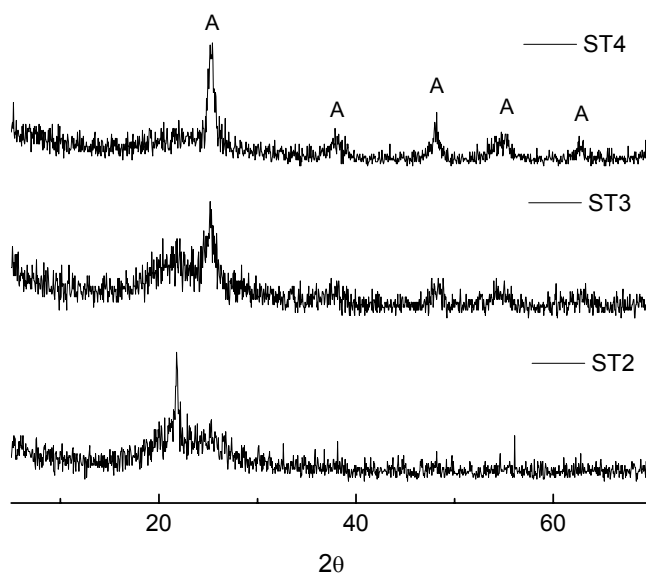
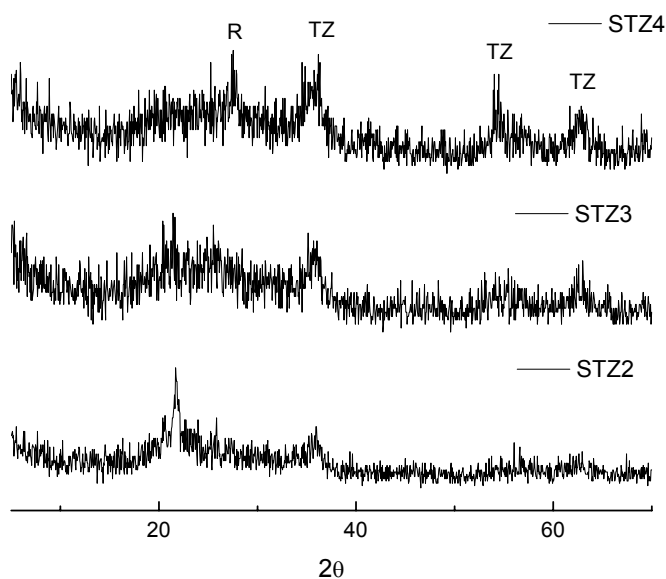


Figura D2 – Difratogramas das amostras STZ tratadas termicamente 750°C; R: fase rutilo (TiO_2), TZ: fase espinélio inverso (Zn_2TiO_4).



APÊNDICE E

APÊNDICE E**Espectros na região do UV-Vis dos corantes utilizados com variação de pH.**

Figura E1 – Espectros na região do UV-Vis das soluções de azul de metileno na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em diversos valores de pH previamente ajustados.

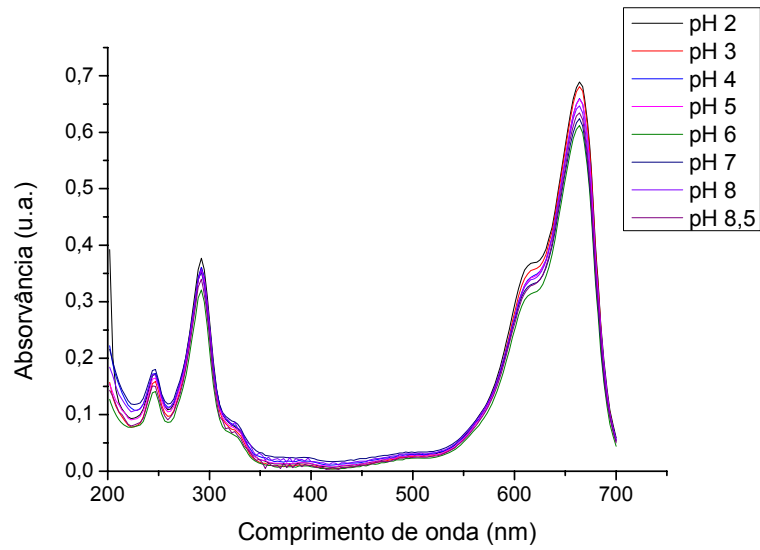
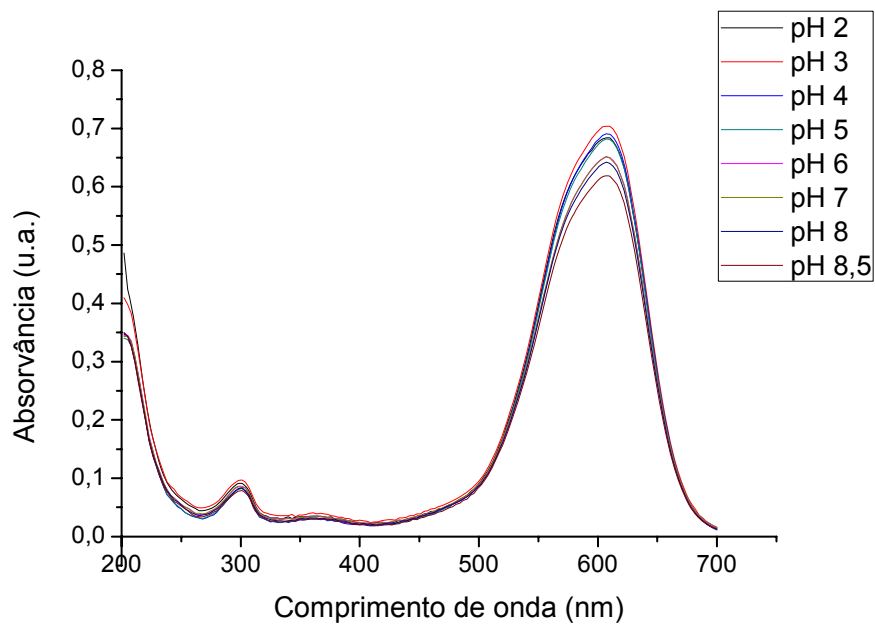


Figura E2 - Espectros na região do UV-Vis das soluções de azul royal GRL nas concentrações de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em diversos valores de pH previamente ajustados.



APÊNDICE F

APÊNDICE F

Perfil dos espectros na região do UV-Vis dos corantes em função do tempo de irradiação solar.

Figura F1 – Espectros na região do UV-Vis do corante AM em função do tempo de irradiação solar, utilizando ST4.

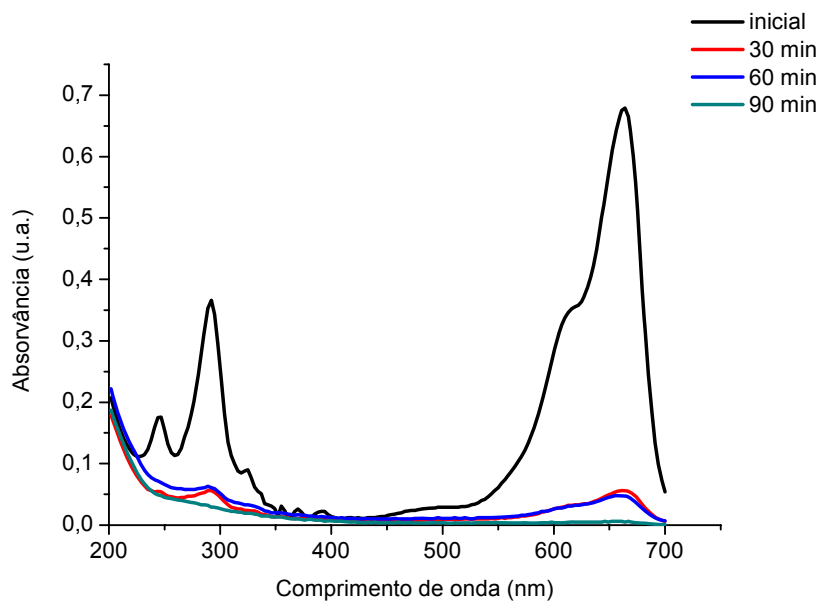


Figura F2 – Espectros na região do UV-Vis do corante AM em função do tempo de irradiação solar, utilizando STZ4.

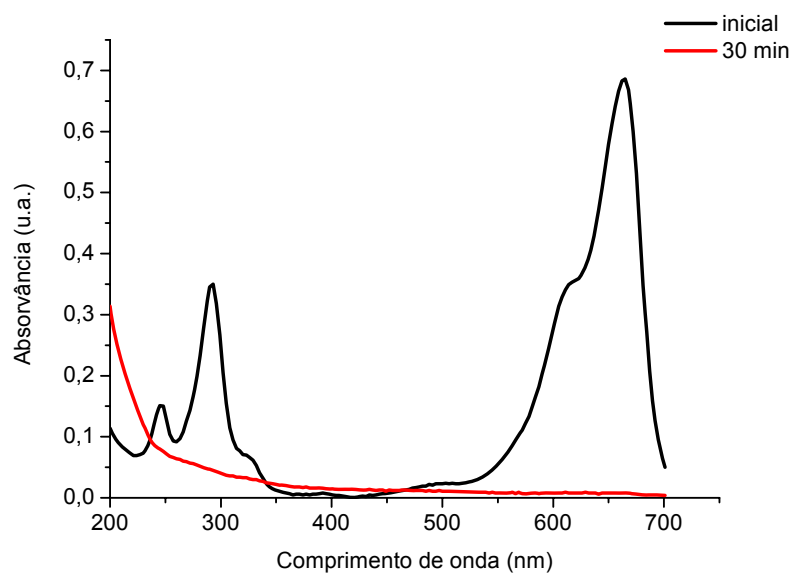


Figura F3 – Espectros na região do UV-Vis do corante AR em função do tempo de irradiação solar, utilizando ST4.

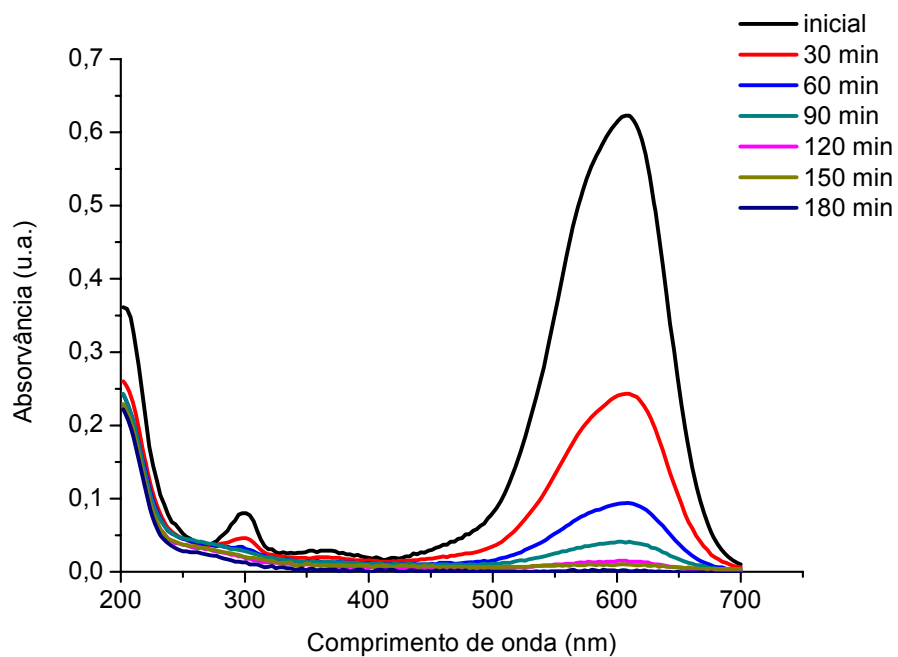


Figura F4 – Espectros na região do UV-Vis do corante AR em função do tempo de irradiação solar, utilizando STZ4.

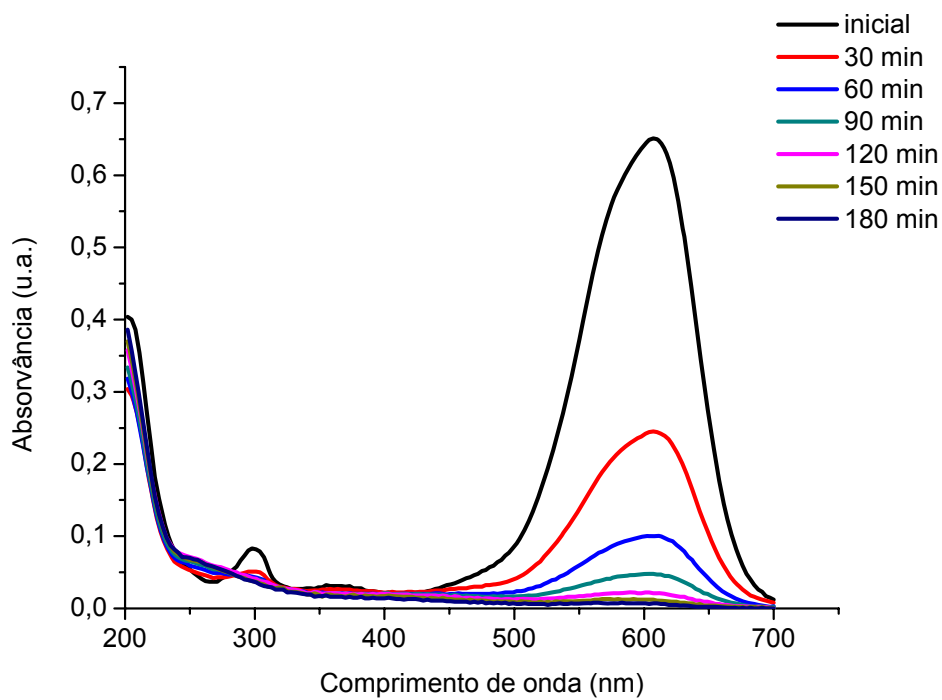


Figura F5 – Espectros na região do UV-Vis do corante AO em função do tempo de irradiação solar, utilizando ST4.

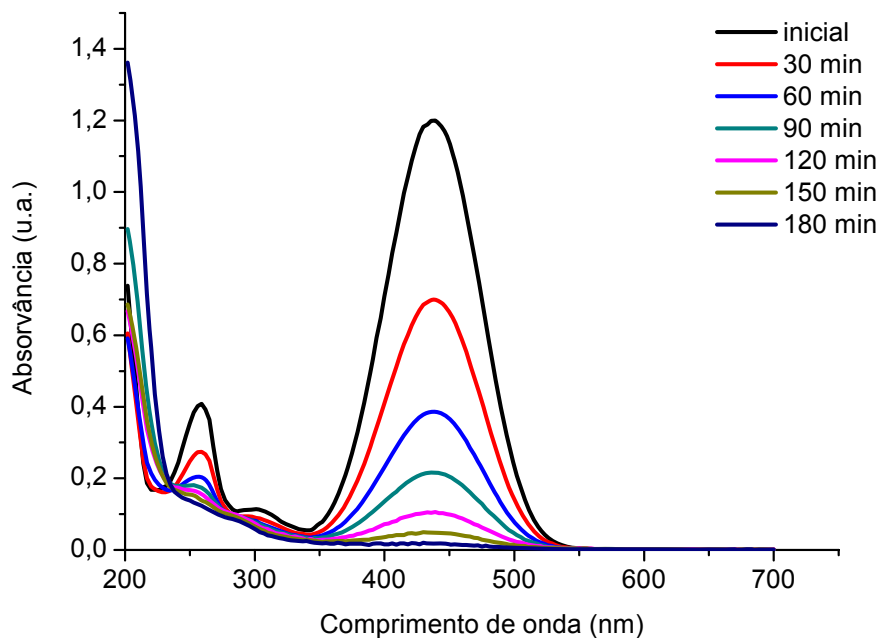
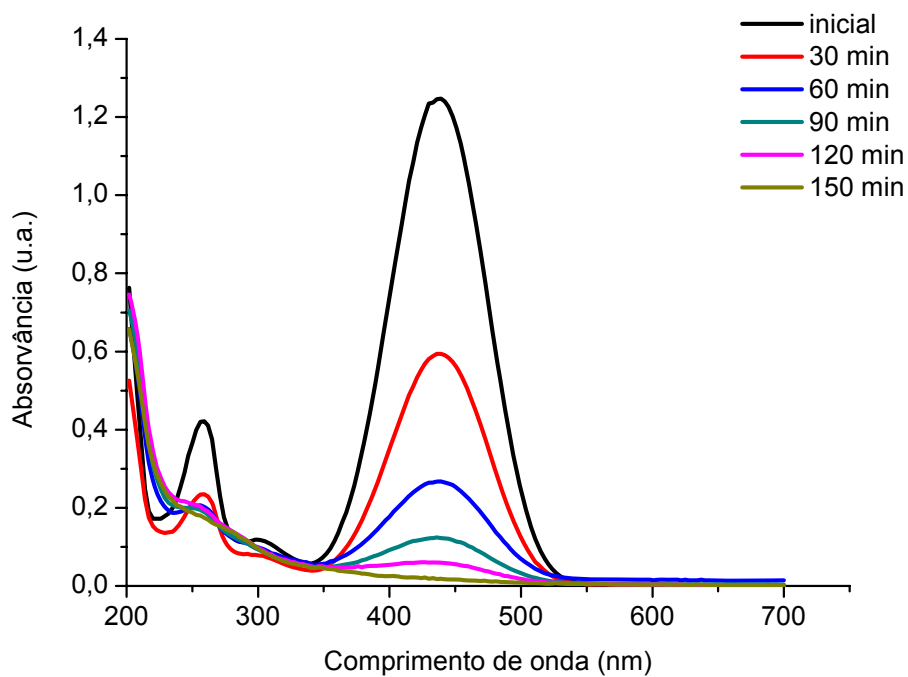


Figura F6 – Espectros na região do UV-Vis do corante AO em função do tempo de irradiação solar, utilizando STZ4.



REFERÊNCIAS

- 1- BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **J. Chem. Phys.**, v.80, n. 9, p. 4403-4409, 1984.
- 2- JUNIOR, E. M. **Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino**. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- 3- HAPKE, Bruce. **Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy**. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- 4- JACOBSSON, T. J.; EDVINSSON, T. Absorption and Fluorescence Spectroscopy of Growing ZnO Quantum Dots: Size and Bandgap Correlation and Evidence of Mobile Trap States. **Inorg. Chem.**, v. 50, p. 9578-9586, 2011.
- 5- CORRÊA, D. N. **Síntese de nanopartículas de óxidos semicondutores tipo caroço-casca em ambiente confinado**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- 6- MORIGAKI, Kazuo. **Physics of amorphous semiconductors**. Singapore: World Scientific, 1999.
- 7- MUKHERJEE, N.; MYERS, R. A.; BRUECK, S.R.J. Dynamics of second-harmonic generation in fused silica. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 11, p. 655-668, 1994.
- 8- MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 91, p. 1326-1337, 2007.
- 9- SERPONE, N.; LAWLESS, D.; KHAIRUTDINOV, R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 16646-16654, 1995.
- 10-SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Quim. Nova**, v. 33, p. 85-89, 2010.
- 11-ŠTENGL, V.; KRÁLOVÁ, D. TiO₂/ZnS/CdS nanocomposite for hydrogen evolution and Orange II dye degradation. **Int. J. Photoenergy**, p. 1-14, 2011.